

VALORACIÓN AMBIENTAL DEL AZUFRE EN LOS PUERTOS DE GUAYAQUIL Y ESMERALDAS



**Olga Quevedo Pinos
Fernanda Calderón Vega
Franklin López Rocafuerte
Sandra Ronquillo Castro
Jaime Fierro Aguilar
Wilfrido Terán Verzola
Jarell Benítez Quintero
Willan Revelo Ramírez**

Valoración ambiental del azufre en los puertos de Guayaquil y Esmeraldas

Autores

- © Olga Quevedo Pinos
Franklin López Rocafuerte
Sandra Ronquillo Castro
Jaime Fierro Aguilar
Wilfrido Terán Verzola
Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Guayaquil
- © María Fernanda Calderón
Facultad de Ciencias de la Vida, Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL)
- © Jarell Benitez Quintero
Unidad de Posgrado, Universidad Técnica Estatal de Quevedo
- © Willan Revelo Ramírez
Instituto Público de Investigación de Acuicultura y Pesca (IPIAP)

ISBN: 978-9942-7047-4-0

Edición: Primera, enero de 2023

Publicación arbitrada por Editorial Digráfica S.A.

Árbitros

Mg. Ricardo Ernesto Burgos Morán, PhD(c)
Universidad Estatal Amazónica
Ing. Carolina Tay-Hing Cajas, Mg.
Universidad Técnica Estatal de Quevedo

Coordinador Editor:

MSc. Bladimir Jaramillo Escobar

Corrección de estilos:

Tania Guevara Montero, MSc.

Edición, diseño y producción:

Editorial Digráfica S.A.

Clemente Ballén, 2414 y Lizardo García
Teléf.: 04 2923212 E-mail: editorial@digrafica.com.ec
www.digrafica.net
Guayaquil - Ecuador

Queda prohibida toda reproducción de la obra o partes de la misma por cualquier medio sin autorización previa de los dueños del copyright.

Contenido

Presentación.....	5
Prólogo.....	7

Capítulo I.....9

Relación del diésel marino con las concentraciones de azufre en el Puerto de Guayaquil..... 10

Resumen	11
Introducción.....	12
Manejo de los puertos para el control de la contaminación del aire.....	17
Materiales y Métodos.....	23
Análisis de datos	24
Resultados	28
Discusión	39
Conclusiones	40
Recomendaciones	41
Referencias.....	42

Capítulo II48

Comportamiento estacional de los depósitos secos de azufre en el Puerto de Guayaquil 2018..... 49

Resumen	50
Introducción.....	51
Materiales y métodos.....	52
Conclusión.....	66
Referencias.....	67

Capítulo III.....70

**Apuntes sobre la calidad del aire en el área de influencia de la
refinería de Esmeraldas - Ecuador..... 71**

Resumen 72

Introducción..... 73

Materiales y métodos 76

Discusión 86

Conclusiones 88

Referencias..... 89

Capítulo IV.....96

**Análisis de los pigmentos fotosintéticos y proteínas del manglar
del Estero Salado y el Puerto de Guayaquil..... 97**

Resumen 98

Introducción..... 99

Materiales y métodos 102

Resultados 108

Discusión 115

Conclusiones 117

Referencias..... 118

Presentación

En este libro se identifican, mediante datos de los años 2018 y 2019, los efectos ambientales causados por emanaciones de óxidos de azufre que afectan la atmósfera en zonas de la costa ecuatoriana, específicamente en el Puerto de Guayaquil y sus alrededores, en áreas de manglares del Estero Salado, y en barrios aledaños a la refinería de Esmeraldas.

De particular interés resulta el estudio de las emisiones de azufre de la actividad naviera del Ecuador, debido al alto contenido de este contaminante en el combustible que esta consume. No menos importantes son los aportes de las refinerías, las actividades vehiculares e industriales, donde la quema de combustibles fósiles, de forma general, es responsable de grandes incrementos de las concentraciones de óxidos de azufre, que al combinarse con partículas húmedas del aire producen ácido sulfúrico y generan lo que se conoce como lluvia ácida. Los manglares se presentan como ejemplos de los ecosistemas afectados, a pesar de ser áreas naturales protegidas legalmente.

Se incluyen en el texto cuatro estudios, pertinentes y actuales de la temática abordada; se aportan valiosos datos y análisis, que magnifican con rigor académico y científico el propósito de la obra, los cuales son:

- I. Relación del diésel marino con las concentraciones de azufre en el puerto de Guayaquil.
- II. Comportamiento estacional de los depósitos secos de azufre en el Puerto de Guayaquil, 2018.

- III. Apuntes sobre la calidad del aire en el área de influencia de la refinería de Esmeraldas – Ecuador.
- IV. Calidad del manglar (*Avicennia germinans* y *Rhizophora harrisonii*) del Estero Salado de Guayaquil a partir del análisis de los pigmentos fotosintéticos.

Prólogo

El presente trabajo, titulado “Valoración Ambiental del Azufre en el Puerto de Guayaquil y Esmeraldas”, tiene como base de investigación la información disponible del 2018 y 2019.

Este trabajo serviría de referencia para futuras comparaciones y poder evaluar el aumento o disminución de las emisiones reportadas en los años analizados. Adicionalmente, muestra un escenario Pre pandemia de la situación, lo cual tiene un valor agregado excepcional.

Es importante tener valores referenciales de las emisiones generadas de contaminantes, y en este caso, de las emisiones generadas en la movilidad marítima, refinación de hidrocarburos, y otras actividades industriales que requieren de análisis estadísticos, apoyados con datos del consumo de combustible e información meteorológica que servirá para futuras propuestas de investigación

Creo que es importante destacar que en Ecuador e incluso en la región, este tipo de análisis de información es escasa e incluso llega a ser nula. Debido a esto, el presente trabajo aporta significativamente con información pertinente la cual podría considerarse como referencia para toma de decisiones.

Las diversas conclusiones y recomendaciones van enfocadas a los organismos de control y a diferentes formas de poder reducir las emisiones de azufre, implementando tecnología y el uso de mejor calidad de combustibles fósiles o alternativos.

Me gustaría, por tanto, felicitar por el esfuerzo, dedicación y análisis durante todo el proceso que significa realizar y publicar este tipo de información.

Mario Hurtado Domínguez
Máster en Cambio Climático

Guayaquil, noviembre de 2022

Capítulo

I

«Los científicos pueden describir los problemas que afectarán el medio ambiente basándose en la evidencia disponible. Sin embargo, su solución no es la responsabilidad de los científicos, sino de la sociedad en su totalidad»

Mario Molina (1943-), ingeniero químico mexicano y premio Nobel por ser uno de los descubridores de las causas del agujero de la capa de ozono.

Relación del diésel marino con las concentraciones de azufre en el Puerto de Guayaquil

Olga Quevedo Pinos¹
Franklin López Rocafuerte²
Sandra Ronquillo Castro³
Jaime Fierro Aguilar⁴

¹ PhD en Ciencias Ambientales, Bióloga. Docente e investigadora de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Guayaquil. E-mail: olga.quevedop@ug.edu.ec

² Magíster en Sistemas de Producción y Productividad. Ingeniero Químico, Docente investigador de la Facultad de Ingeniería Química, E-mail: franklin.lopezr@ug.edu.ec

³ PhD en Ciencias Ambientales, Magister en Ingeniería Química, Docente e investigadora de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Guayaquil.

⁴ Mgs en Sistemas Integrados, Ingeniero Químico, Docente investigador de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Guayaquil. E-mail: jaime.fierroa@ug.edu.ec

Resumen

El combustible que se utiliza en el transporte naviero del Ecuador presenta altas concentraciones de azufre, lo que lo convierte en una sustancia altamente contaminante al combustionarse, ya que aporta a la atmósfera no solo óxidos de azufre sino otros compuestos como los gases de efecto invernadero, y son los puertos los que, a nivel mundial, tienen las más altas tasas de contaminación. El método empleado es el cualitativo y el tipo estudio es el retrospectivo, ya que se utilizó la base de datos de la Dirección Nacional de Espacios Acuáticos (DIRNEA) de los años 2018-2019, donde constan el consumo de combustible de los barcos mercantes que emplean diésel oíl en su navegación, las distancias recorridas, el origen del zarpe, entre otras; además se analizaron los flujos de azufre del mismo periodo. Los cálculos se realizaron con la ecuación de la Agencia Europea de Medio Ambiente para la navegación marítima; se documenta que los barcos de origen nacional emiten mayor cantidad de óxidos de azufre, en promedio 210,7 kg, levemente por encima de los barcos de origen internacional (190,4 kg), siendo esta última su máxima tasa de emisión.

Palabras claves: diésel oíl, contaminación atmosférica, concentración de azufre.

Introducción

El océano sigue siendo un medio de comunicación y comercio, pero esto tiene un efecto directo con la emisión de residuos; este tipo de contaminación tiene una historia de miles de años generando desechos, y el intento de controlarla es tan antiguo como el problema mismo (Cabrera, n.d.).

A partir de 1960 la flota mercante mundial aumentó rápidamente y, entre 1960 y 1980, el número de barcos aumentó a más del doble. En 1975, se introdujo un nuevo tipo de buques de carga: los portacontenedores. En general, casi no hay información sobre la evolución histórica del consumo de combustible; existen pocos datos publicados antes de 1950 y las estimaciones informadas, de las últimas tres décadas, tienen grandes contradicciones (Eyring et al., 2010).

Desafortunadamente, el océano recibe muchos desechos, no solo por el transporte marítimo sino también debido a que, aproximadamente el 75% de la población mundial, vive cerca de las costas, lo cual indica que los derrames de líquidos y sólidos eventualmente se verterán en el mar. La situación empeoró con la industrialización; aparte de que los desechos de las diversas fábricas terminaran en el mar, las chimeneas de estas también eliminaban sus gases contaminantes hacia la atmósfera (Martin, 2017).

Las problemáticas acerca de los contaminantes atmosféricos producidos por transporte marítimo en las últimas décadas, desde la perspectiva del medio ambiente y la salud humana, indican que la contaminación del aire se ha convertido en la principal preocupación de muchos problemas globales. Diversos estudios realizados, con el paso del tiempo, han demostrado lo altamente dañina que puede ser la presencia de contaminantes atmosféricos, sobre todo en zonas urbanas y zonas ricas en flora y fauna (Londoño et al., 2011).

La contaminación del aire se refiere a la presencia, en la atmósfera, de sustancias perjudiciales para el medio ambiente y los organismos,

generalmente, asociadas con la actividad humana. La naturaleza, en ocasiones, también libera sustancias contaminantes a la atmósfera en diferentes concentraciones; las erupciones producidas por volcanes son una de ellas (Cuesta, 2019).

Gases de efecto invernadero procedentes de los barcos

Las investigaciones actuales han identificado nuevas emisiones generadas por el transporte, el que aporta con aproximadamente el 50% de las asignadas al sector energético. Esto se consigue por el aumento del uso de energía, por ejemplo, en América Latina, del 27% en 1990 se incrementó al 35% en 2010. La cantidad de emisiones varía debido al medio y tipo de transporte y, además, a la concentración de contaminantes en el combustible, siendo el transporte terrestre el que más aporta; mientras que el marítimo aparece con un porcentaje bajo de aportación de emisiones de CO₂, con aproximadamente el 4%, a nivel mundial.

Otro tipo de emisiones son los gases de efecto invernadero generados por la alta competencia de la industrialización, que incluyen CO₂, N₂O, CO, SO₂, NO_x, CH₄ y NMVOC (Compuestos Orgánicos Volátiles No Metálicos). Al no tomar las medidas del caso, se tendría aproximadamente, para el año 2050, un aumento en las emisiones del transporte marítimo entre el 150 % y 200 %, llegando a afectar en forma significativa la salud humana, el clima y la calidad del aire, sobre todo en lugares de alto tráfico marítimo (Araujo & Lizaldes, 2015).

Caracterización del azufre en la naturaleza

El azufre es un elemento químico que está presente de forma natural en el petróleo crudo, y que se concentra en el residuo de destilación de la refinería. La cantidad de azufre en el combustible depende del origen del petróleo crudo y, por lo tanto, en menor grado, de los procesos de refinamiento. El contenido en azufre del combustible residual de todo el mundo, puede variar desde 1 % en peso (LSFO – Low

Sulphur Fuel Oil), hasta más de 4%, siendo la media de 2,7 % en peso de azufre (Sin, 2014).

Los óxidos de azufre son un grupo de gases que se componen fundamentalmente de trióxido de azufre (SO_3) y dióxido de azufre (SO_2). El más común es el SO_2 , ya que el SO_3 es precursor para la formación de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Dichas emisiones son el resultado directo de la combustión del petróleo crudo por su presencia natural en este. Los combustibles que se obtienen del petróleo pueden variar su porcentaje de azufre dependiendo del tipo de crudo; normalmente los combustibles pesados tienen un alto contenido de azufre y los más livianos tienen un menor contenido; durante la refinación pueden reducirse sus contenidos e incluso eliminarse (Ayala, 2019).

Las emisiones procedentes de los buques pueden trasladarse a varios cientos de kilómetros y, por lo tanto, pueden incidir en los problemas de calidad del medio ambiente, incluso si se emiten en el mar. Esto es particularmente destacable durante la oxidación de los compuestos de azufre y nitrógeno, que contribuyen a la acidificación de los ecosistemas naturales y por los aportes de nitrógeno excesivos (eutrofización) que amenazan la biodiversidad. Los buques también emiten gases que afectan la capa de ozono, por ejemplo, debido a incineradores, instalaciones de refrigeración, sistemas de extinción de incendios y carga de vapor, generando compuestos orgánicos volátiles (COV), gases de efecto invernadero y otros contaminantes (Camarero Orive & González Cancelas, n.d.).

El dióxido de azufre afecta tanto a la salud como al medio ambiente; exposiciones poco prolongadas pueden provocar daños al sistema respiratorio y complicar la respiración; niños, gente mayor y aquellos que sufren de asma son especialmente sensibles a los efectos de este contaminante, cuyas altas concentraciones en la atmósfera, generalmente conllevan a la formación de óxidos como el SO_3 (Ayala, 2019).

El SO_2 se encuentra en suspensión en el aire una vez que es emitido al exterior tras la combustión; al presentar una densidad mayor que el aire, este se precipita hasta llegar a la superficie terrestre. Al contrario de como se pensaba hace unos años, aparte de que este gas se infiltra en el organismo hasta llegar al sistema respiratorio, también puede penetrar por dilución en la saliva, inclusive se sabe que la piel también puede absorberlo al estar en contacto (Sin, 2014).

Un estudio de la Universidad de Rostock, en Alemania, demostró que la difusión de gases contaminantes proporcionados por los buques, provoca decenas de miles de muertes al año a causa del cáncer de pulmón y de enfermedades del corazón, además de que agudizan otras afecciones respiratorias. Los investigadores aseguran que el descenso significativo de estas cifras puede darse si se colocan equipos purificadores de gases de combustión en los barcos (Correa & Mesa, 2016).

Formación de lluvia ácida

Robert Angus Smith fue el primero en utilizar la expresión *lluvia ácida*; él estudió la química del oxígeno en la industria inglesa en la década de 1850. Smith fue quien demostró que la quema de los hidrocarburos, en las fábricas, no sólo libera cierto tipo de compuestos al aire sino también el hollín; estos elementos en la atmósfera iban cambiando los parámetros químicos del agua, volviéndola más ácida. En 1950, fue evidente el aumento de los contaminantes en la atmósfera, por los efectos adversos presentes en los bosques (Granados Sánchez et al., 2010).

La lluvia ácida se forma mediante la oxidación del azufre y el nitrógeno, estos son transportados por las corrientes o ráfagas de aire a varios cientos de kilómetros de su lugar de origen, es así que las propiedades del suelo van cambiando debido a la precipitación ácida y se ocasionan daños a los ecosistemas en general (León, 2000).

Los ácidos que provocan la lluvia ácida son el sulfúrico y el nítrico. Los precursores de estos ácidos son óxidos de azufre, dióxido de azu-

fre, trióxido de azufre y, también, óxidos y dióxidos de nitrógeno, además del óxido nítrico. Esta suma se conoce como NO_x . La contaminación que es causada por la lluvia ácida, se refiere a contaminantes principales que se descargan directamente de la fuente y de los canales secundarios, o que se descargan a la atmósfera mediante procesos químicos y/o fotoquímicos; este último es el que provoca la lluvia ácida (Quintar et al., 2010).

Efectos ambientales de la lluvia ácida

El impacto de la lluvia ácida en el medio ambiente es diverso porque transporta el problema de la atmósfera al suelo y al agua; el grado de influencia está relacionado con los siguientes factores: las condiciones ambientales de cada ecosistema, el grado de contaminación en ese lugar y adaptabilidad ambiental. Más precisamente, el impacto de la lluvia ácida en el ambiente, varía con la sensibilidad a la capacidad de acidificación del ecosistema, según el cual este se podría neutralizar. Los ecosistemas acuáticos, especialmente los de aguas lénticas, son los más afectados porque la producción primaria se verá desequilibrada, provocando así un impacto negativo en la cadena alimentaria. Otros efectos incluyen desgaste en el suelo, en las plantas (las hojas se vuelven amarillas), además cambia la capacidad del suelo para descomponer la materia orgánica e interfiere con la circulación normal de nutrientes. Otros efectos importantes relacionados son el deterioro de edificios y materiales de construcción de las zonas urbanas (Londoño et al., 2011).

Ciclo del azufre

El azufre es uno de los elementos químicos más abundantes de la tierra, es importante para los seres vivos ya que interviene en la composición de los aminoácidos que son esenciales para la síntesis de proteínas; en la actualidad, debido a fuentes antrópicas, se encuentra en mayor proporción en la atmósfera, principalmente por la quema de hidrocarburos, erupciones volcánicas, incendios, etc. El azufre, ya en el medio ambiente, reacciona con el oxígeno [SO_2] y produce los

llamados sulfatos; una parte se queda en el ambiente y la otra parte precipita formando la lluvia ácida; es así como este retorna al suelo, donde intervienen mecanismos de reducción y oxidación, se combina con organismos proteicos y se forma el denominado ciclo del azufre, representado en la figura 1 (Luna, 2017).

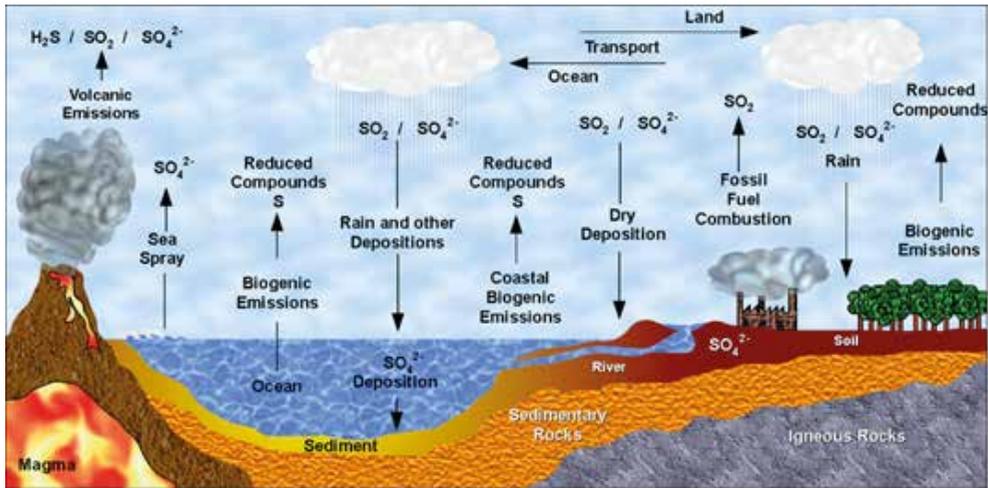


Figura 1: Ciclo del azufre

Fuente: https://enciclopediaonline.com/wp-content/uploads/2019/12/800px_Sulfur_Cycle_Ciclo_do_Enxofre.png

Manejo de los puertos para el control de la contaminación del aire

Zonas de control de emisiones aéreas (ECA)

Durante años, el transporte marítimo ha tomado a su favor el poco control que se ejerce para el cumplimiento de regulaciones de la contaminación atmosférica, primordialmente en aguas internacionales. Sin embargo, en los últimos años esta inclinación ha ido cambiando y las normas han podido controlar, en parte, las emisiones atmosféricas de la combustión de los hidrocarburos utilizados en el transporte marítimo (Camarero et al., 2012).

El Anexo VI de MARPOL 73/78, define dos conjuntos de cláusulas, concernientes a las emisiones y a la calidad del combustible utilizado por los buques, algunos son requisitos integrales a nivel mundial, otro grupo contiene normas más estrictas para ser aplicadas a los barcos que navegan en zonas de control de emisiones. El área de control de emisiones aéreas incluye las emisiones de SO_x , NO_x y de material particulado (Medina, 2016).

Se exceptúan las zonas del Mar Báltico y el Mar del Norte, que se designan como región del Mar Báltico de control de emisiones de SO_x ; el futuro de las áreas de control de emisiones puede que incluya áreas cercanas a los puertos que puedan ser sensibles a la contaminación atmosférica. Las zonas de control de emisiones aéreas ECA establecidas son las siguientes: Zona del mar Báltico y Zona del Mar del Norte instauradas en el convenio MARPOL en los Anexos I y V respectivamente (específicamente para SO_x), y Zona de Norteamérica y Zona del Mar Caribe de los Estados Unidos, establecidas en el Apéndice VII del Anexo VI, para NO_x , SO_x y PM (Medina, 2016).

Revisión del Ecuador respecto a las Políticas del Mar (MARPOL 73/78)

El convenio fue creado en 1954 y denominado Convenio Internacional, con el fin de evitar que los hidrocarburos contaminen el océano; fue enmendado en 1962 y 1969, surgiendo a partir de que la complejidad del transporte marítimo aumentó, causando mayor contaminación del medio marino en la década de 1960; se llamó OILPOL 54/69 (Wunderlich, 2005).

En 1973, la OMI adoptó el Convenio MARPOL 73/78, y en 1978 se ratificó el mismo, aún no efectivo debido a accidentes navieros entre 1976 y 1977. Por lo tanto, en esta enmienda se introdujo el acuerdo de 1978 que, junto con el acuerdo original, constituía MARPOL 73/78. En 1983, su implementación fue aceptada y se hizo efectiva. En 1997 se introdujo un protocolo para incorporar varias enmiendas al Convenio (Heredia, 2020).

Génesis del Anexo VI

El origen del anexo VI de la normativa MARPOL empieza por los estudios realizados por el Comité de Protección del Medio Marino (CPMM, MEPC por sus siglas en inglés) desde mediados de la década de 1980, considerando la calidad del combustible según lo contemplado en el Anexo I; también se analizó el tema de la contaminación del aire (Wunderlich, 2005).

El 19 de mayo de 2005 entró en vigor el Anexo VI del MEPC, cuya sección 53° se dispuso revisarla, con la intención de reducir significativamente los límites máximos permitidos para las emisiones, con ayuda de mejoras en la tecnología existente y de la experiencia adquirida a través de su implementación. Después de tres años de pruebas, en octubre de 2008, MEPC 58° adoptó el Anexo VI revisado y los estatutos pertinentes sobre óxidos de nitrógeno, que entró en vigor a partir del 1 de julio de 2010 (Peña, 2016).

Organización Marítima Internacional (OMI) y el Ecuador

La OMI, fundada por los términos del convenio constitutivo de la Organización Marítima Internacional en 1948, se enfocó en la navegación y la seguridad marítima. Para ese entonces, en general, no se conocía lo suficiente sobre la problemática de la contaminación marina y no fue hasta la década de 1960 que la comunidad internacional comenzó a comprenderlo y a tomar cada vez más interés en ello. La suma de sucesos catastróficos relacionados con el derrame de combustible como el de Torrey Canyon, provocó que en 1973 se creara la normativa MARPOL, decretada por las Naciones Unidas en una convención sobre la contaminación marina (ONU, 2016).

Anexo VI MARPOL

El Anexo VI establece las normas necesarias para la prevención de la contaminación al medio ambiente provocada por los barcos. Todos los

buques, de más de 400 toneladas de arqueo bruto (TRB), están obligados a cumplir con los artículos que promulga este acuerdo, y deben llevar a bordo el Certificado Internacional de Prevención de la Contaminación Atmosférica, con el fin de acreditarlo. Todo aquel buque que haya sido construido antes de la entrada en vigor de este anexo, debe cumplir las condiciones para obtener dicho certificado en la primera entrada programada, en dique seco, posterior a la entrada en vigor del mismo. Este anexo, además de regular las emisiones de azufre, también controla otro tipo de emisiones contaminantes (Sánchez, 2015).

Las regulaciones del Anexo VI incluyen la reducción del contenido de azufre en los combustibles como medida para el control de las emisiones de SO_x , indirectamente para el control sobre la emisión de partículas. El suministro de fuel con calidad especial bajo en azufre, existe para navegar por las Zonas de Control de Emisiones de SO_x (Medina, 2016).

De acuerdo con la OMI, el transporte marítimo actualmente es responsable de aproximadamente 1000 millones de toneladas de CO_2 (2,5% de las emisiones globales); además de emitir otros contaminantes atmosféricos como los óxidos de azufre (SO_x) y óxidos de nitrógeno (NO_x), según Cuesta (2019).

Tipos de combustibles utilizados por las embarcaciones

El combustible marino es producto de una mezcla de hidrocarburos, originarios de la refinación del petróleo, adicionando ciertas sustancias con la finalidad de mejorar sus propiedades. Según la procedencia de este, puede ser: Heavy Fuel Oil (HFO), Marine Diesel Oil (MDO) o Marine Gas Oil (MGO) (Hernández & Brito, 2020).

El origen de la fuente puntual y su identificación como elemento de contaminación

Las fuentes de emisiones contaminantes se generan en la producción de energía eléctrica y en las actividades industriales, tales como la fa-

bricación y procesamiento de productos químicos, textiles, alimenticios, madereros, metalúrgicos, animales y vegetales, entre otras. Las emisiones de la combustión utilizadas para producir vapor o energía van a depender de la calidad del combustible y la eficiencia del quemador, del mantenimiento de los equipos y la presencia de equipos de control. Los principales contaminantes relacionados con la combustión son las partículas: SO_2 , NO_x , CO_2 , CO e hidrocarburos (INECC, 2017), los cuales se presentan como material particulado (MP), que se describe como un grupo de partículas primarias sólidas y líquidas que están expuestas al aire circundante directamente, por ejemplo, el hollín, el polvo de las calles y carreteras, el polvo agrícola, y las partículas secundarias que provienen de las emisiones gaseosas que se originan en la combustión; entre ellos están los óxidos de azufre, nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles (Hermitaño, 2018); así mismo, el término partes por millón (ppm) indica la cantidad de sustancias contenidas por cada millón, que puede estar expresada también en miligramos por litro (mg/L) y microgramos sobre metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), de contaminantes expulsados (López & Martín, 2015).

Fuente móvil

Son todas aquellas que se usan como transporte, tanto marítimos como terrestres y aéreos, inclusive algunas maquinarias, en general no estacionarias, que contengan motores de combustión interna. Su funcionamiento puede causar contaminación o eliminar gases contaminantes al ambiente. Aunque la definición de fuentes móviles en realidad incluye a todos los vehículos de motor, las normas oficiales mexicanas (NOM), se refieren básicamente a las emisiones de automóviles y camiones (INECC, 2017).

Emisiones de azufre

Las emisiones de azufre empiezan con la oxidación de este en el proceso de la combustión, a temperaturas elevadas, formando el SO_2 ; una vez que es liberado a la atmósfera, sigue reaccionando con el aire y for-

ma los trióxidos de azufre (SO_3), un importante precursor de la lluvia ácida. Las emisiones de azufre pueden viajar largas distancias gracias a los vientos de arrastre y pueden ocasionar problemas respiratorios graves y muerte prematura (Olier & Álvarez, 2009).

Contenido de azufre en combustible

El azufre es un elemento contenido de forma natural en el petróleo, por ende, está contenido en el diésel. Este se emite en forma de dióxido de azufre cuando es quemado en los motores de combustión interna; por otro lado, también existen combustibles con bajo contenido de azufre con concentraciones de hasta 10 ppm como los exigidos por la UE (Aguirre et al., 2017).

Guía del inventario de emisiones de contaminantes del aire (EMEP/EEA)

Son un conjunto de normas denominadas *Guía de inventario de emisiones de contaminantes atmosféricos* EMEP/EEA, anteriormente conocidas como directrices de inventario de emisiones de EMEP CORINAIR; estas normas proporcionan una guía para estimar las emisiones que provienen de fuentes naturales y artificiales. La intención de la misma es facilitar la presentación de informes de los inventarios de emisiones nacionales a la Convención de la CEPE (Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa) sobre la contaminación atmosférica que es transfronteriza a larga distancia y a la directiva de la UE sobre límites máximos de emisión. La versión actualizada de esta norma es del 2019 (EMEP/EEA Air Pollutant Emission Inventory Guidebook - European Environment Agency, n.d.).

Tipos de embarcaciones y su influencia en los aportes de emisiones de gases a la atmósfera

Los portacontenedores son buques cuya flota se encuentra en pleno crecimiento, ya que cada vez se incrementa la demanda del transporte de productos y mercancías en general, por la vía marítima; la tripu-

lación a bordo está entre 20 y 40 personas y sólo utilizan motores a diésel (Chocaca & Zeña, 2017).

El término es aplicado para los barcos de carga general, que trasladan cargamento básico; estos cuentan con sus propias plataformas, ubicadas en la parte inferior; estas deben ser adecuadas para operaciones con montacargas, lo que permite que el proceso de embarque y desembarque sea seguro y eficiente; estos buques contienen en su interior cubiertas intermedias y bodegas con paneles reforzados; por lo general, se utilizan para transportar sólidos a granel (Villa Caro, 2015).

Los remolcadores, también llamados barcos de apoyo porque son utilizados para ayudar a la maniobra de otra nave, es común utilizarlos en los incendios que se producen en otros barcos, y, por lo general, siempre están equipados con instrumentos contraincendios. Constan de un motor de gran potencia, precisamente para poder remolcar y/o empujar a los barcos más grandes que no puedan llegar a los puertos, o bien para llevarlos a alta mar (Pérez, 2020).

En el Ecuador la vía principal del comercio es la actividad marítima, la Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL) lo ubicó en el séptimo lugar del ranking por haber movilizado 1 943 197 contenedores por vía marítima, lo que es positivo para el movimiento económico del país (APG, 2020). Pero también forman parte de las estadísticas los aportes de contaminantes atmosféricos como gases tóxicos, junto al tráfico, tanto vehicular como de aviación y el crecimiento industrial en el país, ya que cada año se expulsan toneladas de gases contaminantes, entre ellos los óxidos de azufre.

Materiales y Métodos

Este tipo de investigación es de tipo no experimental longitudinal, ya que se basa en la observación y análisis para comprender la realidad y evolución de la problemática. Se aplica el principio de la Investigación

Exploratoria porque indaga los hechos que se desarrollan en torno al problema, ya que incorpora análisis basado en el uso del suelo. Como se trabaja con información preexistente el estudio también tiene carácter retrospectivo, ya que se tomó información de la base de datos del Sistema de Gestión Marítima y Portuaria (SIGMAP), en esta se registran todos los datos del tráfico marítimo del puerto de Guayaquil. La base de datos usa el motor Oracle 11 G, ya que este puede controlar y gestionar una gran cantidad de contenidos desde un solo archivo, y para extraer la consulta de los barcos mercantes del puerto de Guayaquil que utilizan diésel oíl, se usó el Lenguaje de Consulta Estructurada (SQL) de 2018-2019 de la Dirección Nacional de Espacios Acuáticos (DIRNEA) de la Armada del Ecuador, información otorgada por el personal de esta entidad (Humberto & Rodríguez, 2012).

Se optó por seleccionar, entre los barcos mercantes, los de carga general, portacontenedores y remolcadores del sector marítimo, tanto internacionales como nacionales. Los cálculos para la masa de combustible partieron de conocer la cantidad en ppm reglamentaria, para determinar la masa del azufre, expresada en gramos del combustible. Se analizó la cantidad de azufre que contenía el diésel oíl que utilizan los barcos mercantes y, por tanto, las emisiones de óxidos de azufre que se produjeron por la expulsión de los gases de combustión a la atmósfera, por medio de las chimeneas de estos buques, comparando los flujos de azufre presentes en el Puerto de Guayaquil.

Análisis de datos

Los datos de la base SIGMAP se trasladaron hasta una matriz en Excel, donde se configuró la ecuación (1) para determinar el contenido de azufre, en gramos por litro de combustible consumido. Además, para conocer la cantidad de emisión del contaminante, en kilogramos, que produjo la combustión de este, se aplicó la ecuación (2).

La concentración de azufre a utilizar es de 3.5 ppm, % masa, valor reglamentario obtenido de la normativa MARPOL Anexo VI de la OMI. La concentración de azufre en ppm, % masa, fue llevada a mg/L para efectuar los cálculos necesarios:

Ecuaciones:

$$m = V * [] \quad (1)$$

m = masa del contaminante en miligramos

V = volumen del combustible consumido en litros

[] = concentración del soluto

Se utilizaron factores de conversión para llegar a las unidades requeridas en miligramos y gramos sobre litros.

$$m = V * \rho \quad (2)$$

m = masa del combustible en kilogramos

V = volumen del combustible consumido en litros

ρ = densidad del combustible en kilogramos por litro

$$E_i = \sum_m (FC_m * EFi, m) \quad (3)$$

E_i = emisión del contaminante en kilogramos

FC_m = masa del combustible

EFi_m = factor de emisión para el contaminante en kilogramos / tonelada

m = tipo de combustible

La ecuación (3) se obtuvo de EMEP/EEA, en la que consta el factor de emisión específico para óxidos de azufre 20 kg/ton (Tabla 1), en la misma se indica que este valor puede ser tomado como referencia, para aquellos países donde todavía no se ha realizado o actualizado el inventario de emisiones atmosféricas.

Tabla 1: Factores de emisión nivel 1 para buques que utilizan diésel oil.

Factores de emisión del nivel 1					
	Código	Nombre			
Categoría de Fuente NFR	1.A.3.d.i	Navegación internacional			
	1.A.3.d.ii	Navegación nacional			
	1.A.4.c.iii	Agricultura/pesca: Pesca nacional			
	1.A.5.b	Otros, móviles (incluyendo barcos militares, terrestres y de recreo)			
Combustible	Diésel Oil/ Gasóleo Marino (MDO/MGO)				
No se estima	NH ₃ , Benzo(a)pyrene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(k)fluoranthene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene				
No se aplica	HCH				
Contaminante	Valor	Unidad	95% Intervalo de confianza		Referencia
			Inf.	Sup.	
SO _x	20	kg/ton combustible	0	0	El valor de la nota 20 debe ser 20*'S'. Registro de Lloyd's (1995).

Fuente: EMEP/EEA, 2019

Análisis estadístico

Se empleó la estadística descriptiva para describir los datos recolectados de la investigación, como por ejemplo, el consumo de diésel oil de los buques mercantes en periodos ya especificados (2018-2019) y de esa manera poder inferir las consecuencias que genera dicho consumo (Vargas, 2010).

El análisis estadístico se desarrolló utilizando el software Statgraphics Centurion XVIII que proporciona las herramientas necesarias para el manejo de datos, el cual fue empleado para los cálculos que se configuraron en la base de datos SIGMAP; se realizaron matrices a partir de la original, pero estableciendo rangos y códigos identificables en la base de datos del software (Statgraphics.net, 2017).

Pruebas o test de Kruskal-Wallis

Esta prueba usa rangos para comparar hipótesis, que asumen que se han obtenido k muestras de la misma población. A diferencia de la comparación de medias, en el análisis de varianza, la prueba de Kruskal-Wallis compara si diferentes muestras están igualmente distribuidas y, por tanto, pertenecen a la misma distribución (población). Bajo ciertas simplificaciones, se puede considerar que la prueba de Kruskal-Wallis compara las medianas de los niveles graficados (Amat, 2016).

Anova

También conocida como análisis factorial se utiliza cuando se desea comparar las medias de dos o más grupos. La operación básica de ANOVA implica calcular la media de cada grupo, y luego comparar la varianza de estas medias con la varianza promedio dentro del grupo o niveles escogidos para ser graficados en Statgraphics (Amat, 2016).

En la Tabla 2, se presentan los flujos totales de azufre de la actividad marítima durante el periodo 2018-2019; el consumo de combustible estuvo en rangos de 52 481,30 - 63 345,02 L, por lo tanto, la masa de azufre y la emisión fueron mayores. Las cargas críticas mensuales totales de azufre presentes en la atmósfera, medidas durante el mismo periodo mediante muestreadores (M) pasivos, que fueron colocados estratégicamente en los sitios de muestreo del Puerto Marítimo de Guayaquil, como Trinitaria M (1), Autoridad Portuaria de Guayaquil (APG) M (2), y COGUAR M(3), fueron contrastados con los datos de contenido de azufre presentes en el diésel oíl. Se puede distinguir que los valores

más altos en marzo, abril, julio y octubre en mg/L de SO_x encontrados en la atmósfera, están relacionados con la emisión de azufre, que varía entre 8505 -11 845 kg, producto de la quema de diésel oíl.

Resultados

Tabla 2. *Flujos de azufre en diésel oil y concentración de azufre en la atmósfera.*

Meses	Combustible consumido (L)	S en el combustible consumido (g)	Emisión de azufre (Kg)	[] S atmósfera * (mg/L)
May	28.149,05	83,88	478,53	71,6
Jun	23.569,20	70,24	400,67	39,6
Jul	17.479,13	52,09	297,14	211,6
Ago.	21.407,96	63,80	363,93	65,6
Sep.	21.149,07	63,02	359,53	145,6
Oct	57.457,81	171,22	976,77	179,6
Nov	38.102,08	113,54	647,73	127
Dic	33.537,37	99,94	570,13	127
Ene	52.481,30	156,39	892,18	97
Feb	31.570,69	94,08	536,7	172
Mar	20.896,99	62,27	355,25	109,5
Abr	63.345,02	188,77	926,85	109,5
May	30.581,29	91,13	519,88	52

La distribución del azufre (en gramos) en los meses de análisis, no presenta diferencias estadísticamente significativas, ya que el valor p es de 0,9 en la prueba de Kruskal-Wallis, lo que indica que si p es mayor que 0,05 la hipótesis de que las medianas son iguales es verdadera (Tabla3). Al mismo tiempo, se puede observar que, en el mes de octubre, se da el mayor contenido de azufre en el combustible consumido, el cual está reflejado en el cuartil superior, siendo su valor 36,84 g; también se puede inferir que, en enero de 2019, se presenta un dato atípico con el mismo valor. Los meses restantes comparten el mismo valor, tanto en el límite inferior como el superior, siendo estos 3,44 g y 33,40 g respectivamente. Se visualiza que, en los meses de julio, diciembre y marzo, el 100 % de los datos analizados están aglomerados en la caja (Figura 2).

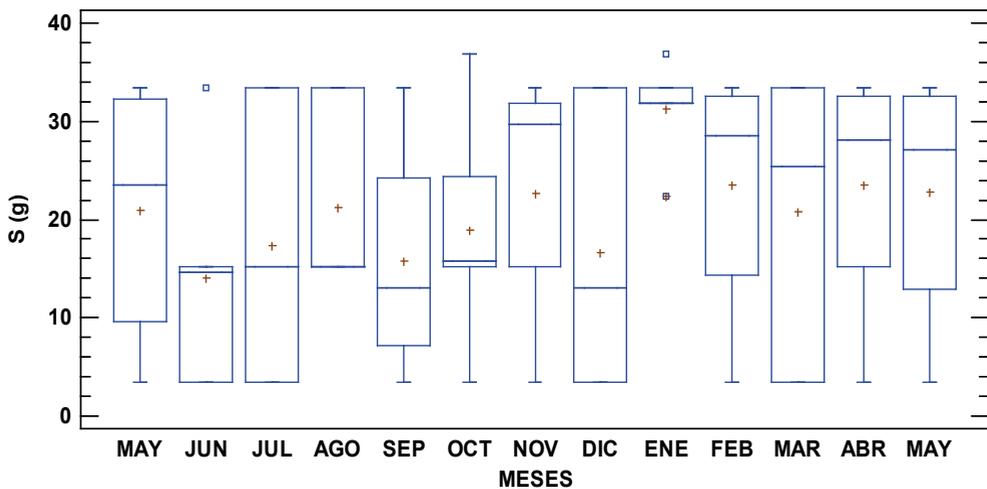


Figura 2: Contenido de azufre en el combustible consumido en los meses analizados.

La prueba de Kruskal-Wallis evalúa la hipótesis nula de que las medianas en cada uno de los grupos analizados son iguales con 95,0% de confianza. Por lo tanto, si el p es igual o mayor que 0,5 se cumple con esta hipótesis (Tabla 3).

Tabla 3: Resultados de valor -P de la prueba de Kruskal-Wallis.

Valor -P de las pruebas de Kruskal-Wallis			
Categoría	eS (kg) totales	eS (kg) 2018	eS (kg)2019
Año	0,07	-	-
Origen	0,3	0,16	0,8
Tipo de embarcación	0,01	0,5	0,0003
TRB	0,003	0,00014	0,003
Distancia recorrida	0,005	0,004	0,01
Meses	0,8	0,9	0,7
Puerto de zarpe	0,1	0,1	0,5

En la figura 3 se visualiza que ambos niveles de origen de navegación empiezan en un valor mínimo de 19,48 kg de emisiones de azufre, aunque dicho valor para el nivel internacional se muestra como un dato atípico; puesto que el valor p para la prueba de Kruskal-Wallis es de 0,3 no existe una diferencia estadística significativa para las medianas. También se puede observar que los barcos de origen internacional emitieron mayor cantidad de óxidos de azufre con un valor de 210,7 kg, levemente por encima del nivel internacional cuya emisión máxima fue de 190,4 kg.

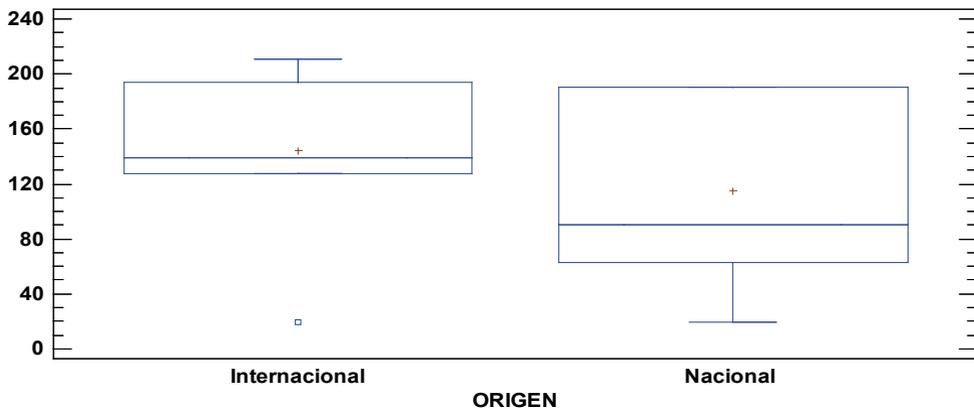


Figura 3: Comparación de la emisión total de azufre por origen de navegación.

Se infiere que en el año 2018 se produjeron más emisiones con respecto al año 2019; y no existen diferencias estadísticas significativas entre sus medianas puesto que el resultado del valor p para esta categoría fue de 0,7 (Figura 4).

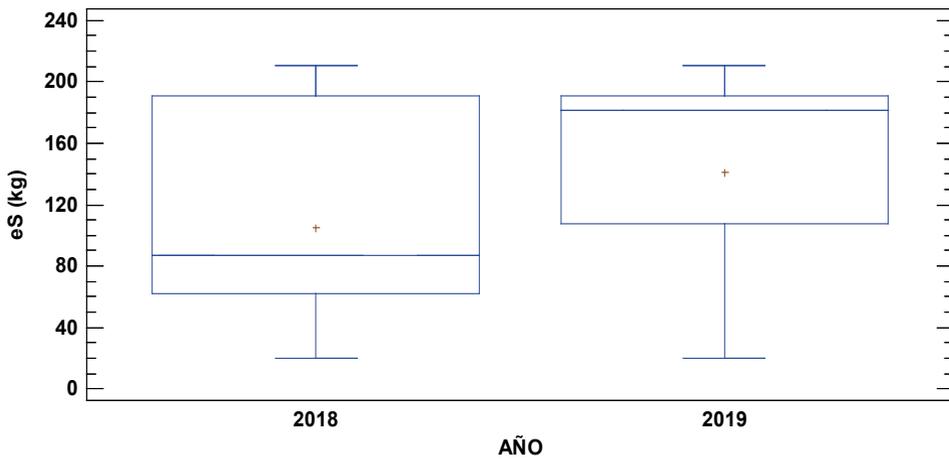


Figura 4: Comparación de emisión total por año.

Los datos de emisiones de azufre, para los niveles de portacontenedores y remolcadores, no presentan cuartiles, lo que significa que, dentro de las cajas, para cada nivel, se encuentran analizados el 100% de los datos. En el nivel de remolcadores, se puede observar un dato atípico por lo que la media está fuera de la caja.

El nivel de carga general demuestra que fue el tipo de embarcación más contaminante durante el periodo 2018-2019; el valor del cuartil superior muestra 210,7 kg de azufre; del mismo modo, se puede observar que las medianas, para los tres niveles, presentan diferencias significativas. El valor p de la prueba Kruskal-Wallis dio como resultado 0,001 (Figura 5).

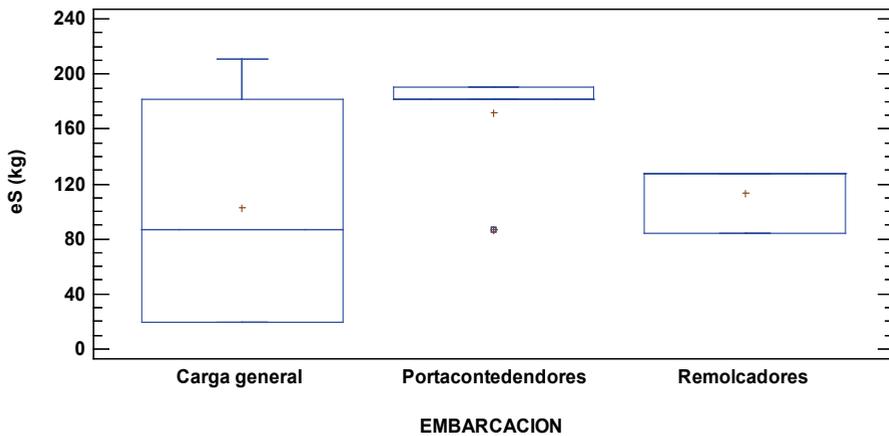


Figura 5: Comparación de emisión total por tipo de embarcación.

En la figura 6 se observan las diferencias estadísticas significativas que hay entre los niveles presentados para tonelaje de registro bruto, TRB; el resultado del valor p fue 0,003. Para los niveles 1 [400 - 450] y 4 [4005], se observa que las cantidades de emisiones son constantes, a excepción del dato atípico que se evidencia en el nivel 1. Cabe destacar que el nivel 3 [3820 - 3999] es el que más emisiones de azufre produjo durante el período 2018-2019 con 210,7 kg, seguido del nivel 2 [490 - 3500] con 190,48 kg.

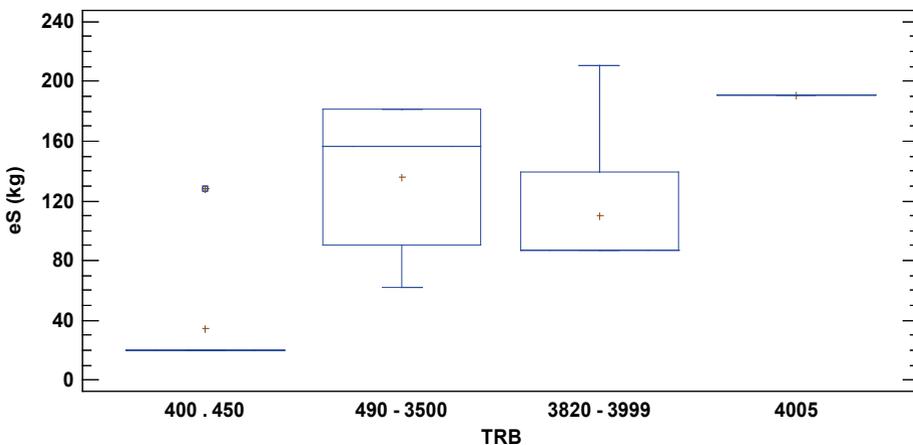


Figura 6: Comparación de la emisión total por Tonelaje de Registro Bruto.

Los barcos del nivel 1 recorrieron una distancia entre 2,8 y 300 millas náuticas dando como resultado una emisión entre 62,8 y 210,7 kg de óxidos de azufre; los barcos de los niveles 2, 3, 4 [500-749], [750-950], [1000-2000] respectivamente, coinciden con el valor mínimo de emisión de 19.48 kg. La prueba de Kruskal-Wallis para esta categoría, refleja un valor de 0,005; por lo tanto, hay diferencias estadísticas significativas entre las medianas de los cuatro niveles (Figura 7).

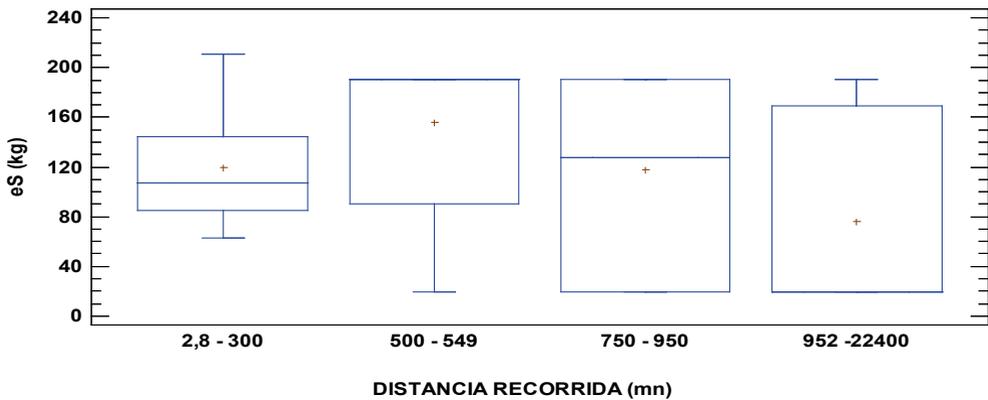


Figura 7. Comparación de emisión total por distancia recorrida.

En octubre del 2018, el valor máximo fue 210,7 kg de emisiones de óxidos azufre; enero presentó el mismo valor, pero como dato atípico. Los 10 meses restantes comparten el valor máximo de 190,4 kg mientras que los valores mínimos fueron de 19,48 kg, a excepción del mes de agosto y enero, respectivamente. La lectura de la prueba de Kruskal-Wallis indica que las medias, dentro de cada uno de los niveles, no muestran diferencias estadísticas significativas puesto que el valor p es de 0,8 al analizar las emisiones de azufre en los diferentes meses de estudio (Figura 8).

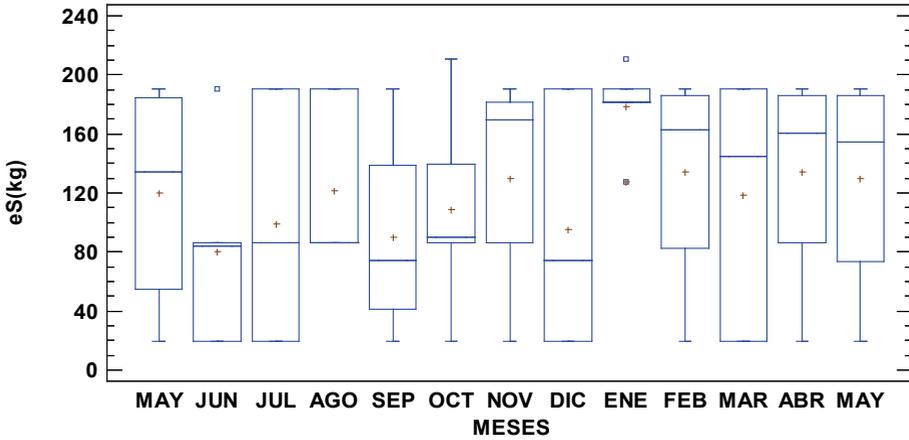


Figura 8: Emisiones de azufre en Kg por la quema de combustible en el periodo 2018-2019.

Los valores mínimos de emisiones son de 19,48 kg de óxidos de azufre, tanto para el puerto de zarpe de Guayaquil como el de las Galápagos; mientras que las emisiones procedentes de otros puertos, comparten el valor máximo de 210,7 kg con el puerto de Guayaquil. Para el puerto de las Galápagos, el 100% de los datos recogidos se distribuyen dentro del diagrama de caja; además, se puede observar que no hay una diferencia estadística significativa entre las medianas de cada uno de los niveles del puerto de zarpe (Figura 9).

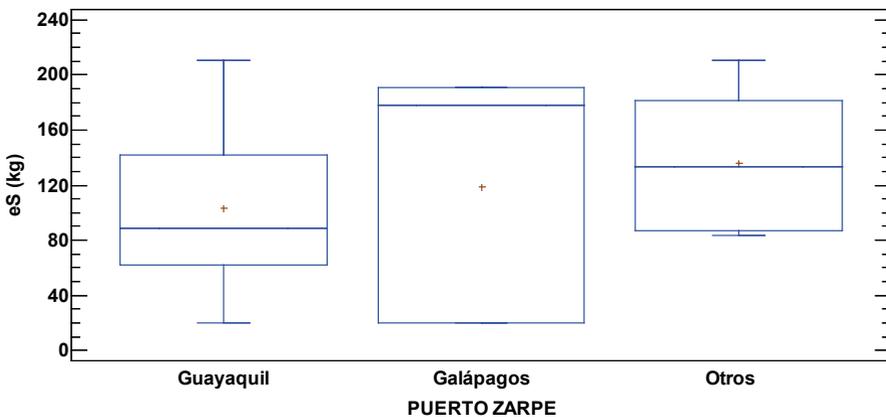


Figura 9: Comparación de emisión total de azufre por puerto de zarpe.

Con el análisis de cada uno de los diagramas de caja de la figura 10 se determinó lo siguiente:

- a) El arribo internacional del 2018 tiene una asimetría negativa ya que la mediana está más cerca del tercer cuartil, siendo esta de 160 kg de emisiones de azufre; en cambio, el arribo nacional posee una asimetría positiva, dado que la mediana está más cerca del primer cuartil con un valor de 91,18 kg. Los barcos de origen internacional tienen una mayor emisión, con 209,89 kg, pero no está muy alejado del valor del tráfico nacional que es de 190,96 kg de emisiones de azufre.
- b) Se muestra que en el periodo 2018 sólo navegaron barcos mercantes del tipo carga general, con asimetría positiva, dado que la mediana está más cerca del primer cuartil con 86,9 kg de emisiones de azufre. Las emisiones de este tipo de embarcación oscilan entre 18,92 kg y 210,75 kg respectivamente.
- c) Con un valor $p = 0,00000142616$ característico de este diagrama, los valores muestran niveles firmes de emisiones de azufre, a excepción del dato atípico que se muestra en el nivel 1 y 3, respectivamente. Analizando las emisiones de azufre en base al tonelaje de registro bruto, TRB, el segundo nivel produjo 182,33 kg como valor máximo.
- d) Se infiere que, en el nivel 1, los barcos con emisiones de azufre entre 61,93 kg y 139,35 kg, han recorrido desde 2,80 millas náuticas hasta 221 millas náuticas, siendo su distribución simétrica, por lo cual, la mediana está en el centro de la caja. Los barcos con un recorrido de 760 hasta 931 millas náuticas, han realizado emisiones de entre 20,64 kg y 190,10 kg, respectivamente. Para este caso, los niveles 2, 3 y 4 no presentan medianas visibles.
- e) Se observa que, en los meses de mayo, julio, agosto y diciembre de 2018, se presentan niveles altos de emisiones de azufre. Para la mayoría de los meses, el valor máximo es de 190,10 kg; por el con-

trario, el valor mínimo de emisiones es de 19,78 kg en los meses analizados, a excepción del mes de agosto.

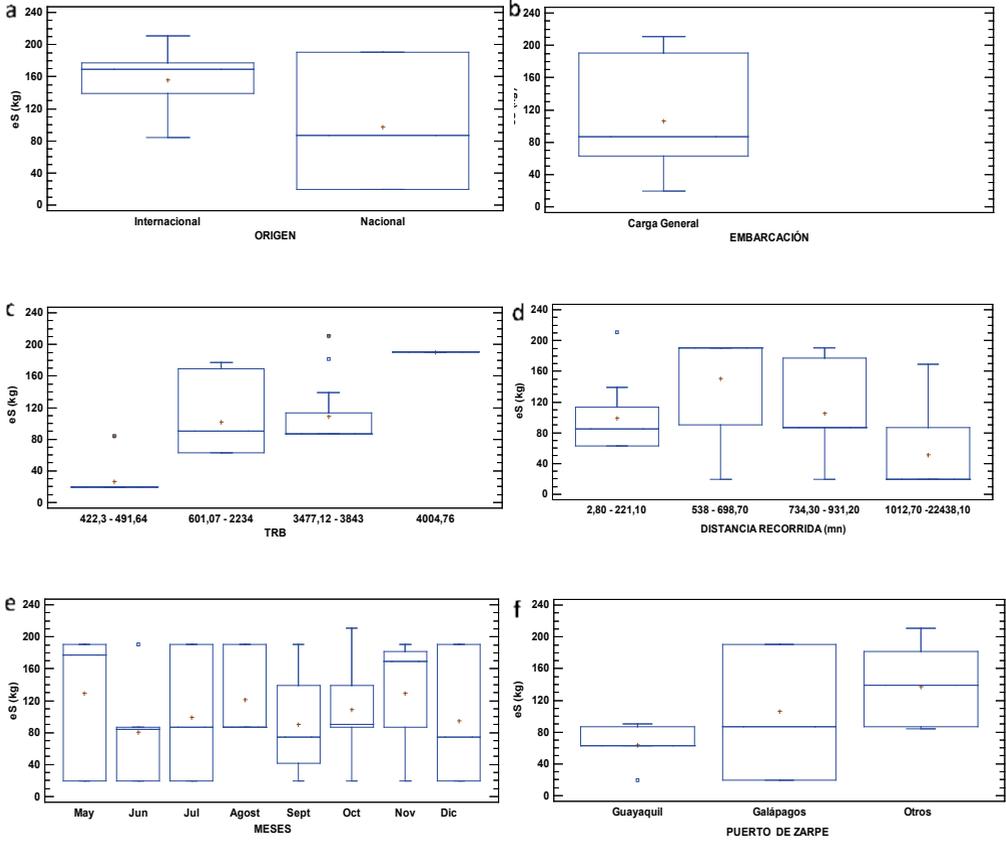


Figura 10: Emisiones de azufre del 2018, a) emisiones vs origen, b) emisiones vs tipo de embarcación, c) emisiones vs TRB, d) emisiones vs distancia recorrida, e) emisiones vs meses, f) emisiones vs puerto de zarpe.

La prueba de Kruskal-Wallis evalúa la hipótesis con $p = 0,177748$ de que las medianas de emisiones de azufre en kilogramos, dentro de cada uno de los 3 niveles de los puertos de zarpe, son iguales. No hay evidencia de una diferencia estadística significativa entre las medianas; el valor mínimo de emisiones de óxidos de azufre, es 19,78 kg, que corresponde al puerto de zarpe de las Galápagos; mientras que

las emisiones procedentes de otros puertos comparten un valor máximo de 190,10 kg. El nivel 2 demuestra que en el año 2018 el puerto de zarpe más frecuentado ha sido Galápagos, como se observa en la figura 10 (f).

Emisión de azufre 2019

En los diagramas de caja de la figura 11 se observa lo siguiente:

- a) Los barcos nacionales tienen altas emisiones de azufre, que van desde 130 kg hasta 210 kg, a diferencia de las naves internacionales cuyas emisiones están entre 19,48 kg hasta 190,4 kg.
- b) Los barcos de Carga General registran un valor de 210 kg de emisiones, que es mayor con respecto a los otros niveles; para el nivel de Remolcadores, estas fueron constantes debido a que registraron el mismo consumo de combustible [el valor p dio como resultado 0,0003]; por tanto, hay diferencias estadísticas significativas entre las medianas de los tres niveles analizados.
- c) Se evidencia que, a partir de 3821 de Tonelaje de Registro Bruto (TRB), se emitieron más óxidos de azufre con respecto a los otros niveles analizados; existen diferencias estadísticas significativas en las medianas examinadas. El valor p es de 0,003.
- d) Los barcos que recorrieron hasta 100 millas náuticas presentaron un valor de 210 kg de emisiones de azufre, considerado el mayor entre los rangos de distancias recorridas.
- e) De esta figura se colige que 190,48 kg de emisiones de azufre es un valor común para todos los meses, a pesar, de que enero presenta una cifra atípica de 210,7 kg.
- f) Se demuestra que los barcos que salieron de otros puertos de zarpe hasta llegar al puerto marítimo de Guayaquil, presentaron la menor cantidad de emisión de azufre con respecto a los puertos de las

Galápagos y Otros. El puerto de zarpe de Guayaquil muestra un valor de 210 kg, la mayor cantidad observada de un dato atípico; los barcos que zarparon desde Galápagos produjeron, en total, la mayor cantidad de emisiones de azufre. Finalmente, ninguna de las categorías presenta bigotes en el gráfico, por lo que se deduce que el 100 % de los datos recolectados se encuentran en cada una de las cajas.

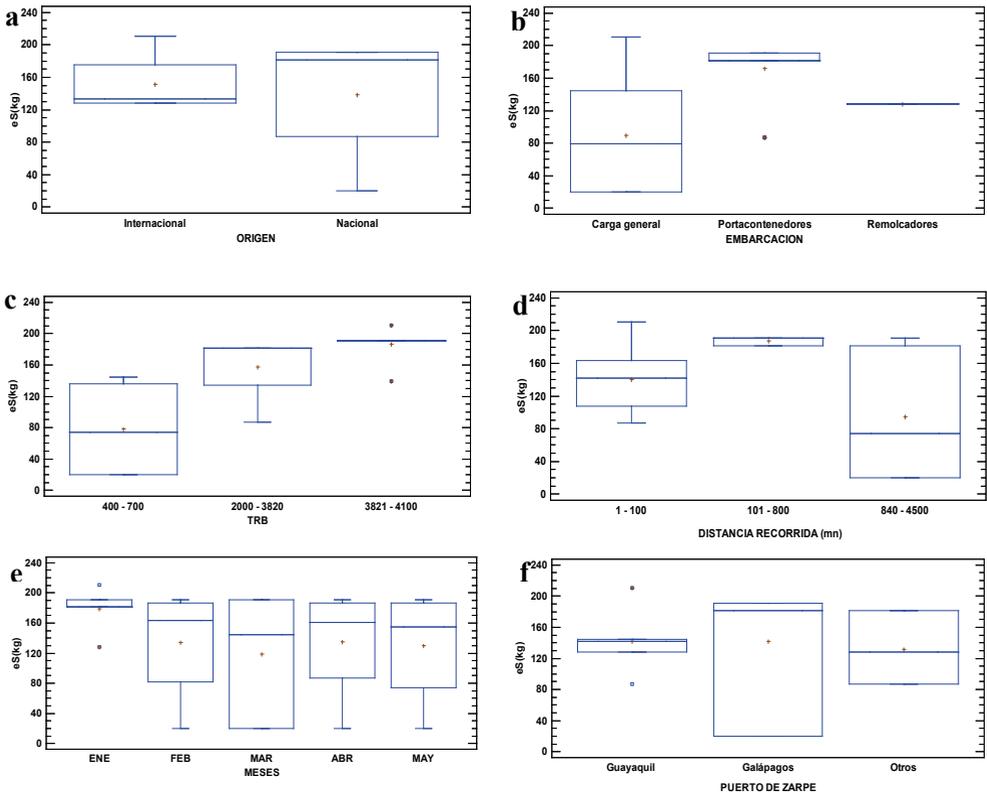


Figura 11: Emisiones por categoría 2019, a) emisiones vs origen, b) emisiones vs tipo de embarcación, c) emisiones vs TRB, d) emisiones vs distancia recorrida, f) emisiones vs meses, g) emisiones vs puerto de zarpe.

Discusión

El azufre en los gases de escape que se derivan de la quema del diésel oíl depende completamente de su concentración en el combustible; la combustión de este compuesto ocurre prácticamente completa y gran parte del azufre se transforma en SO_2 , que, al seguir reaccionando con el aire, forma sulfatos que provocan en gran medida lluvias ácidas, si bien es cierto que la deposición ácida en el puerto de Guayaquil responde a una distribución regional del SO_2 , con aportes de otros puertos nacionales e internacionales, ya que los muestreadores pasivos colocados en el dosel de *Rhizophora harrisonii*, tanto para la zona de control como para la zona contaminada, reflejan heterogeneidad de los flujos de azufre respecto a las épocas seca y lluviosa, pero no se establecen diferencias significativas entre estos respecto al uso de suelo como lo mencionan Quevedo, et al. (2018).

Este estudio, en virtud de los resultados, es una contribución con el puerto de Guayaquil que aportará a futuras investigaciones y al cumplimiento de las normativas, ya que las cargas críticas de azufre no solo afectan a la atmósfera, sino que inciden en la calidad de vida de las personas que viven en zonas aledañas al puerto y del ecosistema, que es el soporte fundamental para el desarrollo de los seres vivos.

A pesar de que la OMI ha impuesto reglas para cumplir con la reducción de las emisiones de azufre en los centros portuarios y el tráfico marítimo en general, esta va en aumento, así que es necesario implementar mejoras a las normas para tratar de compensar el crecimiento global del comercio marítimo, como indica Eyring (2009). Aún si se logra bajar el contenido de azufre en los combustibles marinos, de no elaborarse resoluciones más estrictas de control de los hidrocarburos y la liberación de las emisiones, estas duplicarán con creces los valores actuales para el 2050, yendo así de la mano con el aumento del tráfico marítimo.

La International Plant Protection Convention (IPPC) indica que el umbral para las emisiones de azufre es de 150 toneladas en total por año;

en el Ecuador se produjeron alrededor de 7 toneladas de SO_x en cuanto al tráfico marítimo, solo en los barcos que arribaron al puerto de Guayaquil en el periodo 2018-2019. Una de las regulaciones que impuso la OMI para mitigar las emisiones de SO_x es que, a partir del 1 de enero de 2020, la concentración de azufre debe bajar de 3,5 ppm a 0.5 ppm, % masa/masa, regla que en el Ecuador aún no rige, debido a que no se han cumplido con todos los requisitos necesarios para poder ser signatarios del Anexo VI de la normativa MARPOL.

Conclusiones

Los barcos de origen internacional que circularon en octubre de 2018, de carga general, con cargas TRB superior a 3000, presentaron una alta concentración de azufre en el combustible y tuvieron mayor emisión de óxidos de azufre a la atmósfera, la cual llegó a ser de 210,7 kg, este valor también se debe a que en ese mes atracaron mayor cantidad de barcos al Puerto de Guayaquil; en cuanto a la distancia recorrida es notable que los niveles restantes también contaminan la atmósfera.

Para el 2018, el análisis desde mayo a diciembre, determinó que los barcos mercantes nacionales de carga general con un TRB de 4004, los más altos según los datos recolectados, y con una distancia recorrida de 547 millas náuticas, que salieron del puerto de las Galápagos, tuvieron emisiones de azufre entre 190,85 y 210,6 kilogramos.

Para el 2019, en el periodo comprendido de enero a mayo, se concluye que los barcos mercantes nacionales de carga general con un TRB superior a 400 y una distancia recorrida de 840 millas, zarparon de las Galápagos específicamente en mayo, emitiendo entre 190,4 y 210,7 kg de azufre.

El consumo de combustible es mayor en abril con 63 345,02 L, seguido de octubre con 57 457,81 L, mientras que la concentración de azufre en la atmósfera fue más alta en julio, con 211,6 mg/L, seguido de octubre

con 179,6 mg/L. Se debe tomar en cuenta que para este estudio se analizaron tres tipos de naves: carga general, portacontenedores y remolcadores, considerados barcos mercantes.

Existen pocos estudios sobre las emisiones atmosféricas provenientes de fuentes móviles en el Ecuador y aún más para tráfico marítimo, por lo tanto, no se cuenta con datos referenciales o guías de inventario de emisiones atmosféricas navieras nacionales, para saber si las emisiones de azufre realmente han ido variando con el tiempo y los cambios de las disposiciones ambientales de la calidad del aire.

Por medio de la autoridad de policía marítima, en este caso la DIRNEA como Armada Nacional, a través de las inspecciones, se realizan las tres fases: estado de rector de puerto, estado de abanderamiento y estado ribereño; al momento de realizar cualquier actividad marítima, se ejecuta el patrullaje para estas actividades de control. Con esto se verifica que, efectivamente, se cumpla con la norma, que se genera a través de las resoluciones promovidas por DIRNEA y la Armada Nacional.

Se relacionaron las concentraciones de los flujos de azufre y su presencia en el diésel oil del puerto de Guayaquil referente al periodo 2018-2019, vinculándolo con las deposiciones secas o húmedas del ion sulfato vs. la acidificación de los ecosistemas, ya que es un problema generado por la quema de combustibles fósiles. Los valores obtenidos sirven como referencia, para la toma de acciones respecto a la contaminación atmosférica del Puerto de Guayaquil y sus alrededores.

Recomendaciones

Una manera óptima de poder mitigar las emisiones de azufre por parte de los barcos es colocando scrubbers, también llamados lavadores de gases; estos depuran los gases de combustión de los motores, entre estos los SO_x ; la desventaja es que un equipo nuevo tiene costos muy altos.

La reducción de azufre en el combustible es una alternativa alcanzable a corto plazo, puesto que las emisiones son directamente proporcionales al contenido de azufre presente en el hidrocarburo. Por otra parte, los biocombustibles también pueden ser usados como una medida de reducción de emisiones de azufre.

Es necesario realizar más estudios acerca del tráfico marítimo en el país y la emisión de contaminantes que este produce, con el fin de obtener datos referenciales y poder realizar guías de inventario de emisiones, no solo de azufre, sino también de otros gases que se eliminan en las chimeneas de los barcos.

La concentración de azufre en el diésel oíl y las emisiones que produce el mismo, pueden ser obtenidas para registrar los datos de los flujos de este contaminante, cuya fuente es el tráfico marítimo, con la finalidad de justificar la aplicación del Anexo VI de MARPOL y de hacer los análisis obligatorios como indica la norma.

Referencias

- Aguirre, N., Figueroa, R., Hernández, Y., Martínez, S., & Miranda, J. (2017). *Diagnóstico de contaminación atmosférica por emisiones diésel en la zona metropolitana de San Salvador y Santa Tecla: cuantificación de contaminantes y calidad de combustibles*.
- Amat, J. (2016, January). *ANOVA análisis de varianza para comparar múltiples medias*.
- APG. (2019). El puerto de Guayaquil ha recibido 2.583 buques hasta noviembre de 2019 – Autoridad Portuaria de Guayaquil. In AUTORIDAD PORTUARIA DE GUAYAQUIL .
- APG. (2020). *La CEPAL ubica al puerto de Guayaquil en séptimo lugar del*

ranking, por movimiento de TEUs en el 2019 – Autoridad Portuaria de Guayaquil.

Araujo, O., & Lizaldes, D. (2015). *Análisis de Consumos Energéticos Asociados A La Operación Y Navegación de un Puerto Marítimo del Ecuador* .

Ayala, J. (2019). *Estudio comparativo de sistemas de gases de exhaustación (Scrubbers). Diseño de un procedimiento de selección y evaluación económica para su aplicación en buques existentes.* Universitat Politècnica de Catalunya.

Cabrera, M. A. (2017). *La Contaminación Marina y la Evolución de su Normativa Internacional. Master en Negocio y Derecho Marítimo (MNDM)* <http://hdl.handle.net/11531/25031>

Calderón, F., & Quevedo, O. (2018, March). *Distribución espacial del azufre en la atmósfera del estuario interior del Golfo de Guayaquil, a partir de muestreadores pasivos (Fenn y Poth, 2004) Guayaquil, Ecuador.*

Camarero, A., Camarero, A., Domínguez, E., & González, M. N. (2012). *Maritime transport: From SECA to ECA. Ciencia y Técnica de la Ingeniería Civil.*

Camarero Orive, A., & González Cancelas, N. (n.d.). *Aproximación al negocio del bunkering. Ciencia y Técnica. Bunkering services in ports de la Ingeniería Civil.*

Castañeda, E. (2015). *Emisiones de CO₂ que producen los barcos a su paso por el Canal de Panamá.*

Chocaca, J., & Zeña, J. (2017). *Causas de siniestros marítimos en buques portacontenedores 2000-20.* Escuela Nacional de Marina Almirante Miguel Grau.

Correa, H., & Mesa, J. (2016). *Sistemas de Control de Emisiones en el Buque Tanta "Hespérides".* Universidad de la Laguna .

- Cuesta, J. (2019). *Medidas para prevenir y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero provenientes del transporte marítimo*.
- EMEP/EEA. (2023). *Navigation (shipping) 2019 — European Environment Agency*.
- EMEP/EEA *air pollutant emission inventory guidebook — European Environment Agency*. (2019).
- Estenssoro, F., & Vásquez, J. (2018, July). *Perspectivas Políticas Ambientales Latinoamericanas. los Casos Chile, Ecuador y Brasil, Entre Río-92 y RÍO+20*.
- Eyring, V., Isaksen, I. S. A., Berntsen, T., Collins, W. J., Corbett, J. J., Endresen, O., Grainger, R. G., Moldanova, J., Schlager, H., & Stevenson, D. S. (2010). *Transport impacts on atmosphere and climate: Shipping. Atmospheric Environment, 44(37), 4735–4771*. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.04.059>
- García, A. (2018). *Escuela Técnica Superior de Náutica - Universidad de Cantabria. Estudio sobre la reducción de emisiones de NOx y SOx*.
- Granados Sánchez, D., López Ríos, G. F., & Hernández García, M. Á. (2010). *La lluvia ácida y los ecosistemas forestales. Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente, XVI(2), 187–206*. <https://doi.org/10.5154/r.rchscfa.2010.04.022>
- Heredia, C. (2020). *Análisis y estudio de las medidas tecnológicas, técnicas y operacionales para implementar de manera integral las prescripciones del Anexo VI del MARPOL en un buque LPG*.
- Hermitaño, A. (2018). *Evaluación del material particulado y su relación con las enfermedades respiratorias en el proceso de chancado y molienda en la compañía Minera Casapalca S.A, Provincia de Huarochiri, Lima 2017*. Universidad de Huánuco.

- Hernández, Á., & Brito, B. (2020). *Implantación de la normativa IMO 2020 y su consecuencia en los Buques Mercantes*.
- Hilario, N. (2017). *Emisiones Contaminantes de Vehículos del Distrito de Huancayo*.
- Humberto, C., & Rodríguez, A. (2012). *Universidad Nacional del Callao, Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica, Escuela Profesional de Ingeniería Electrónica, Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica. Informe Final del Proyecto de Investigación Elaborado por el Ing. Texto: "Metodología De Investigación Científica Aplicado a La Ingeniería."*
- INECC (2017). *Análisis del Estado del Arte sobre el Depósito Atmosférico en México y su relación con el Cambio Climático*. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT).
- Jiménez, J. (N.D.). *La Industria Portuaria y el Impacto Ambiental*. In *Autoridad Portuaria De Guayaquil*.
- León Aristizabal, G. E. (2000). *Particularidades de la lluvia ácida en Santa Fe de Bogotá*. *Meteorología Colombiana*
- Londoño, J., Andrés Correa, M., & Palacio, A. (2011). *Estimación de las Emisiones de Contaminantes Atmosféricos Provenientes de Fuentes Móviles en el Área Urbana de Envigado, Colombia*. In *Revista EIA*.
- López, S., & Martín, S. (2015, September). *UF1811 - Manejo de equipos de medida de contaminantes atmosféricos - Sergio López del Pino, Sonia Martín Calderón - Google Libros*.
- Luna, G. (2017). *Dependencia Espacial del Azufre y Nitrógeno Mineralizable del Suelo como Fundamento Al Manejo de Fertilización Sitio Específico*.

- Martin, J. (2017). *Prevención y lucha contra la contaminación. In Curso.*
- Medina, Ó. (2016). *Emisiones de Azufre en Zonas Eca Procedimiento de Cambio de Combustible Para Buques Ro/Ro.*
- Obras Públicas. (2015). *Marpol 73/78.*
- Olier, A., & Álvarez, W. (2009). *Caracterización del Impacto Ambiental.*
- OMI. (n.d.). *Convenio internacional para prevenir la contaminación por los buques (MARPOL).*
- OMI. (2020). *Azufre 2020: reduciendo las emisiones de óxidos de azufre.*
- ONU. (2016). *El papel de la Organización Marítima Internacional en la prevención de la contaminación de los océanos del mundo por los buques y el transporte marítimo | Naciones Unidas. Naciones Unidas.*
- Peña, H. (2016). *Ingeniería Marina: Medidas para la reducción de gases contaminantes en Motores Marinos.*
- Pérez, T. (2020, March). *Maniobras en remolcadores.* [https://riull.ull.es/xmlui/bitstream/handle/915/19429/Maniobras en remolcadores.pdf?sequence=1](https://riull.ull.es/xmlui/bitstream/handle/915/19429/Maniobras%20en%20remolcadores.pdf?sequence=1)
- Prieto, D. (2019). *Estimación de las emisiones atmosféricas de Buques en el Puerto de Barranquilla.*
- Quevedo, O., Cerón, J., Cerón, R., Calderón, M., Jaramillo, B., Inzhivotkina, Y., & Revelo, W. (2018). *Referential seasonality of critical loads of sulphur on Rhizophora harrisonii in the port of Guayaquil.* 15.
- Quintar, S. ;, González, P. ;, Almeida, C., González, O., & Mallea, S. Y. (n.d.). *Lluvia ácida.*
- Quintar, Silvy; Gonzalez, Silvia Patricia; Almeida, César Américo;

- Oliva González, María Soledad; Mallea, Miguel Angel (2010) *Lluvia ácida*. Universidad Nacional de San Luis. Facultad de Ciencias Humanas; Anuario Latinoamericano de Química.
- Sampieri, R., Fernández, C., & Baptista, P. (2017). *Metodología de la Investigación*.
- Sánchez, J. (2015). *Estudio Técnico del Cambio de Combustible Hsfo/Lsfo en un Buque Petrolero Debido A Navegación en Zona Seca*.
- Sin, M. (2014). *Instalación y Análisis de un Sistema de Limpieza de Gases de Escape Para Un Buque Ro-Ro*.
- Statgraphics.Net. (2017). *Statgraphics Centurion Xviii - Potente Herramienta De Análisis*.
- Tillero, M. (2018). *Emisiones de CO₂ en el Transporte Marítimo*.
- Vargas, Z. (2010). *La Investigación Aplicada: Una Forma de Conocer Las Realidades Con Evidencia Científica*. 33(1,2009), 155–165.
- Villa Caro, R. (2015). *¿Barco o buque? Tipologías de los mismos*.
- Wunderlich, M. (2005). *Análisis de la Contaminación Atmosférica Provocada por Buques en base a las Exigencias del Anexo VI del MARPOL 73/78*.
- Zambrano, J. (2014). *“Identificación de La Contaminación Atmosférica Generada por Buques de Carga en el Puerto de Guayaquil*.



Capítulo II

«Todos debemos ir engrosando ese pequeño ejército, ¡que el día de mañana se considerará heroico!, mucho más que los que lucharon con las armas en la mano: el ejército de los que un buen día dijeron que había que hacer algo para proteger a una Madre que no se queja, que nos ha dado todo lo que tenemos, ¡y a la que estamos matando!»

Félix Rodríguez de la Fuente
(1928-1980), naturalista y
divulgador ambientalista español.

Comportamiento estacional de los depósitos secos de azufre en el Puerto de Guayaquil 2018

**Olga Quevedo Pinos¹
Fernanda Calderón Vega²
Willan Revelo Ramírez³**

¹ PhD en Ciencias Ambientales, Bióloga. Docente e investigadora de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Guayaquil. E-mail. olga.quevedop@ug.edu.ec

² Ph.D. en Ciencias Agrarias, Forestales y Agroalimentarias, Máster en “Geomatica para la evaluación de los recursos naturales”. Docente investigadora de la Facultad de Ciencias de la Vida, Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL). E-mail: mafercal@espol.edu.ec

³ Doctor en Ciencias Biológicas, Magister en Administración Ambiental, Investigador pesquero Responsable de proyectos de investigación de recursos marinos y aguas continentales. Instituto Público de Investigación de Acuicultura y Pesca (IPIAP). E-mail wrevelo@institutopesca.gob.ec

Resumen

Los depósitos secos de azufre en la ciudad de Guayaquil inciden en la calidad de la atmósfera durante la época seca; la ciudad se encuentra rodeada de zonas con actividades navieras, termoeléctricas e industriales, las que se encuentran ubicadas en los límites de los manglares, y con la urbe. Este estudio refiere las cargas críticas de azufre para la ciudad de Guayaquil mediante el uso de 16 muestreadores pasivos, colocados durante seis meses, desde mayo a octubre de 2018, en el suroeste de la ciudad. Se obtuvieron 96 muestras que fueron analizadas con la norma de "Análisis de agua - determinación del ion sulfato". El estadístico aplicado fue ANOVA simple unidireccional para el aprovechamiento del suelo, junto con los factores meteorológicos del momento. El azufre tiene una distribución homogénea, con medianas de 1,90 Kg S ha/año en el bosque, industria, naviero y manglar, a diferencia del área urbana y vehicular con medianas de 3,5 kg S ha/año. Los caudales de azufre en los seis meses de estudio van en aumento de 0,375-7,87 kg S ha/año, provenientes de los depósitos húmedos presentes en mayo con precipitación de 54 mm de lluvia. Datos atípicos se presentaron en el Puerto de Guayaquil con valores netos de 17,00 kg S ha/año. Las concentraciones de azufre en la ciudad de Guayaquil tienen su origen en la actividad naviera, vehicular e industrial; los depósitos secos de azufre afectan la calidad de los manglares que se presentan como barreras naturales, al igual que las áreas urbanas también están recibiendo las concentraciones de este ion.

Palabras clave: azufre, suelo, precipitación, deposición

Introducción

La acidificación de los ecosistemas es un problema que está vinculado con las deposiciones secas o húmedas de iones que se generan en la atmósfera; el SO_2 es un gas primario generado por la quema de combustibles fósiles. Los valores de las cargas críticas de azufre son elementos que pueden ser utilizados en la toma de decisiones y normados para limitar y controlar la calidad de los ecosistemas.

En ciudades rodeadas por exuberante vegetación como los manglares, estos sirven como sumideros, ayudan a la mitigación del cambio climático, y brindan el servicio de puertos (INEC, 2016) gracias a sus aguas someras; esta última actividad genera procesos de polución (Nilsson, *et al*; 1986) que no han sido descritos para la ciudad de Guayaquil. Localmente se puede motivar la disminución del azufre, con incentivos sobre las tasas o aranceles para los buques, vehículos e industrias que están vinculadas con las emisiones de SO_2 .

Altas concentraciones en árboles maduros, distribuidas en grandes superficies de las montañas de San Bernardino, en el Sur de California, fueron encontradas a partir del análisis del comportamiento de contaminantes en diferentes épocas, como una respuesta a las deposiciones atmosféricas; estos hallazgos se debieron al lavado de los contaminantes secos acumulados durante eventos pocos frecuentes de lluvia y pueden llegar a causar perturbaciones en el ciclo de nutrientes (Fenn y Bytnerowicz, 1997).

En estudios realizados en el valle de México se midió a gran escala nitrógeno inorgánico (N); el contenido de azufre inorgánico se midió durante un año en un sitio boscoso a 23 km al suroeste de la Ciudad de México, cuya deposición anual a granel fue de 20,4 kg/ha/año y en un sitio relativamente poco contaminado a 53 km al este de Ciudad de México, fue de 8,8 kg/ha/año (Fenn, De Bauer, Quevedo-Nolasco, y Rodríguez-Frausto, 1999).

Con esta investigación se trata de demostrar por primera vez que la atmósfera de la ciudad de Guayaquil mantiene cargas críticas de azufre como precursor de SO_2 de diversas fuentes como el tránsito vehicular, el naviero, las termoeléctricas y la industria, lo cual incide en la calidad de las formaciones vegetales, los cuerpos de agua y la zona urbana.

Materiales y métodos

Caracterización de los sitios de estudio por uso de suelo.

El área de estudio tiene una superficie de 30 000 has (Figura 1) que comprende el sur de la ciudad de Guayaquil, sector naviero, donde se asienta el Puerto de Guayaquil, el más grande del Ecuador, que originalmente estaba poblado por manglares en la década de los 70, y que actualmente está urbanizado por una población aproximada de

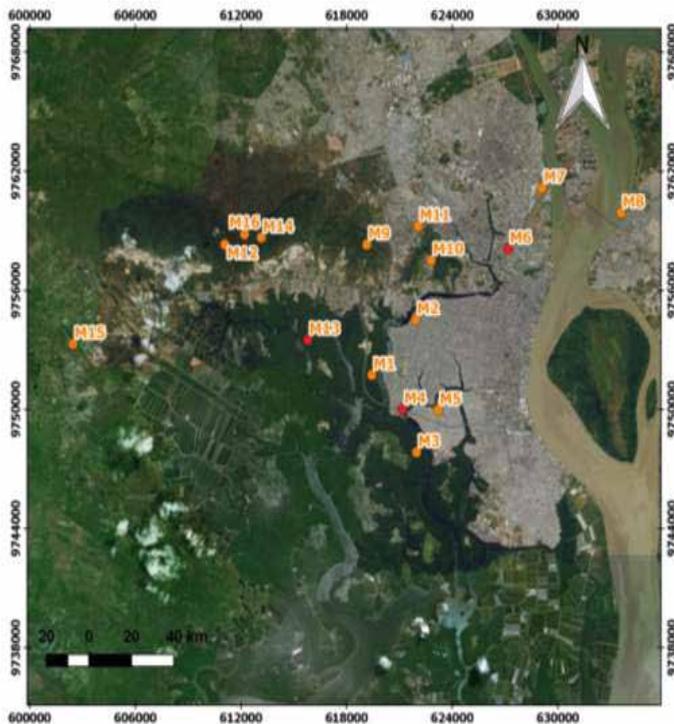


Figura 1: Área de estudio: ciudad de Guayaquil – Ecuador.

tres millones de personas, y rodeado por tres industrias de generación eléctrica; además de tener como límites al área natural protegida Manglares El Salado, la ría del Guayas, y los parques lineales del Estero Salado, que son parte de la Reserva Manglares El Salado.

Al norte de la Reserva Manglares El Salado se encuentra la Vía a la costa, que marca diferencias entre los límites orográficos de los manglares y los cerros Azul y Blanco; a lo largo de esta se asientan barrios privados que se encuentran rodeados por empresas termoeléctricas, terminal portuaria, envasadora de combustibles fósiles, camaroneras y canteras, además del diario flujo vehicular.

Hacia el noreste del Puerto de Guayaquil se encuentra la Isla Santay, área natural protegida, cuya jurisdicción política le corresponde al cantón Durán, ciudad que es una de las principales cabeceras cantonales que limita con el cantón Guayaquil en la provincia del Guayas, rodeada de industrias, y las principales vías de acceso hacia los diferentes destinos del Ecuador, con la transportación terrestre de diversidad de productos que ingresan o salen del país.

Los muestreadores pasivos se colocaron usando como referencia las principales vías de acceso entre el Puerto de Guayaquil, y la salida y entrada de los productos (Tabla 1) lo que permitió categorizar numéricamente por sectores o bloques, en función de las actividades antrópicas que potencian a las deposiciones del ion azufre.

Determinación de flujos de azufre

La determinación de los flujos de azufre se obtuvo a partir de 16 muestreadores pasivos o throughfall (trampas de caída); su ventaja es que pueden ser usados por largos periodos de tiempo, son de bajo costo, y su número por áreas hace factible caracterizar patrones espaciales (Clow, *et al.*, 2016; Aragón, 2010; Fenn & Poth, 2002; Cerón, *et al.*, 2016 y Quevedo y Calderón, 2017). Se colocaron durante seis meses, de mayo a octubre de 2018, en la época seca; el

Tabla 1: Descripción de uso de suelo en el área de estudio

Uso de suelo	Factor Antropogénico	Muestras	Localidades	Parroquias	Actividades en la zona de estudio		
1 Urbano	Vehicular Naviero Industrial	M1	Trinitaria				
		M2	Acacias				
		M3	APG				
		M5	Floresta 3				
		M7	Primavera I				
		M8	El Recreo	Tarqui			
		M9	San Eduardo	Chongón	Viviendas aledañas a la zona de interés y presencia de actividades industriales, naviera y vehicular		
		M10	Parque Forestal	Eloy Alfaro			
		M11	Instituto de Investigaciones UG	Ximena			
		M12	Terranostra	Recreo			
		M14	Cantera Eva Adriana				
		M15	Chongón				
		M16	Colegio Cenest Harvard				
		2 Bosque	Vehicular Naviero Industrial	M13	Terminal Tres Bocas		El Salado
				M4	COGUAR	Pascuales	Isla Santay
				M6	Isla Santay – Durán	Ximena Eloy Alfaro	Presencia de actividades industriales, naviera y vehicular

Fuente: APG (Autoridad Portuaria de Guayaquil)

tiempo de estancia de cada muestreador fue de 22-30 días, renovándolos una vez por mes en los 16 sitios; en total se obtuvieron 96 muestras.

La superficie de estudio comprendió 18 282 has de la ciudad de Guayaquil, dentro de seis parroquias urbanas del sur, noroeste y noreste,

influenciadas por actividades antrópicas como las industrias, transportación naviera y parque automotor, las que limitan con las Áreas Naturales Protegidas Estero Salado (Ordenanza Municipal, 1987) y la Isla Santay (Ministerio del Ambiente, 2015), para relacionar las cargas de azufre por uso de suelo.

Extracción de los flujos de azufre en laboratorio

Se aplicó la norma mexicana *Análisis de agua-determinación del ion sulfato* (NMX-AA-074-1981); los muestreadores son suspendidos de manera previa en un soporte universal, se extrae la lana de vidrio de la parte superior del tubo, al que se acopla un tubo de 30 cm y se cierra la válvula. Se vierten 100 ml de agua destilada y se deja reposar por 20 minutos; se procede a abrir la válvula para que fluya el agua de lavado a una velocidad de dos gotas por segundo durante 10 minutos; esta agua del primer lavado se desecha. En el segundo lavado se añaden 100 ml de ClK_2N (149,1 aforadas a 1 litro) durante 10 minutos, y se abre la válvula ligeramente, de modo que la velocidad de goteo sea de dos gotas por segundo hasta que salga toda; se colecta un volumen aproximado de 100 ml en frascos de polietileno y se refrigeran hasta su análisis. La solución madre sirve para calcular la curva de calibración cuyo valor de R^2 fue de 0,9813.

Solución acondicionadora

Para la determinación de azufre, se mezclan 50 ml de glicerol con una solución que contenga 30 ml de ácido clorhídrico concentrado, 300 ml de agua, 100 ml de alcohol etílico o isopropílico al 95% y 75 g de Cloruro de Sodio, Cloruro de Bario (ClBa) en cristales y la solución estándar de sulfato (NMX-AA-074-1981).

Se llevan a la lectura en el espectrofotómetro THERMO modelo Genesys 10 UV, en cubeta de cuarzo, 3 ml de la siguiente solución: 40 ml de la solución lavada, y 2 ml de solución acondicionadora, la que se coloca en un agitador magnético; una vez que comienza a

agitarse se vierte una cucharilla con cristales de ClBa; en el lapso de 1 minuto se debe proceder a la lectura en el espectrofotómetro en intervalos de 30 segundos durante 4 minutos a 420 nm, procedimiento realizado en el Laboratorio del Instituto Nacional de Salud Pública e Investigación (INSPI).

La cuantificación se realiza por métodos matemáticos, y se expresa utilizando las ecuaciones:

$$y(\text{SO}_4^{2-}) = [a(\lambda) - a]/b$$

Donde:

- **b**: corresponde a la pendiente.
- **a**: origen.
- $\alpha(\lambda)$: Lectura de absorbancia de las muestras del ion Sulfato a la longitud de onda λ .
- $y(\text{SO}_4^{2-})$: Concentración del ion sulfato expresada en mg/L de SO_4^{2-}

Para la estimación en los flujos de los depósitos, se aplican variables establecidas y ecuaciones básicas de volumetría:

- Valor de alícuota
- Concentración de sulfatos
- Área del embudo
- Periodo de exposición

Ecuaciones:

$$\text{Concentración másica} = \text{Abs} * \text{alícuota} = \text{mg} * \left(1\text{E}^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{mg}}\right) = [\text{kg}]$$

$$\text{Área} = (\pi * r^2) = \text{cm}^2 * \left(1\text{E}^{-8} \frac{\text{ha}}{\text{cm}^2}\right) = [\text{ha}]$$

$$\text{Periodo de exposición} = \text{periodo} = [\text{años}]$$

$$\text{Flujo} = \frac{\text{Concentración}}{\text{área} * \text{periodo}} = \left[\frac{\text{kg}}{\text{Ha año}} \right]$$

Análisis estadísticos

La normalidad de los datos se obtuvo aplicando a los datos el Test Shapiro-Wilk (1965), que determina si los datos son o no paramétricos, el Test de Kruskal Wallis (McKight, 2010) comparó las medianas por ser datos no paramétricos, ya que es lo recomendado para trabajar con diagramas de caja de bigotes, el cual originalmente utiliza las medias. Se utilizó el software Statgraphic Centurion XVI para todos los datos.

Gráficos y análisis de vientos

Se utilizó el software Hysplit para graficar la trayectoria del viento con coordenadas específicas; la información meteorológica (Link et al., 2015) se obtuvo de datos de la Base Aérea Simón Bolívar de Guayaquil, y de la NOAA (Stein, 2015).

Resultados y Discusión

Flujos de azufre total determinados

Los valores de los flujos de azufre durante el tiempo de estudio variaron en cada sitio, entre 0,375 hasta 6,07 Kg ha⁻¹año⁻¹. El patrón de las medianas de los flujos de azufre osciló entre 3 y 4 Kg ha⁻¹año⁻¹, los valores críticos se presentaron en Julio en los sitios Floresta 3 y Autoridad Portuaria de Guayaquil, con 11,62 y 17,00 Kg ha⁻¹año⁻¹ respectivamente, y en agosto en el sitio Isla Santay, con 9,04 Kg ha⁻¹ año⁻¹ (Figura 2).

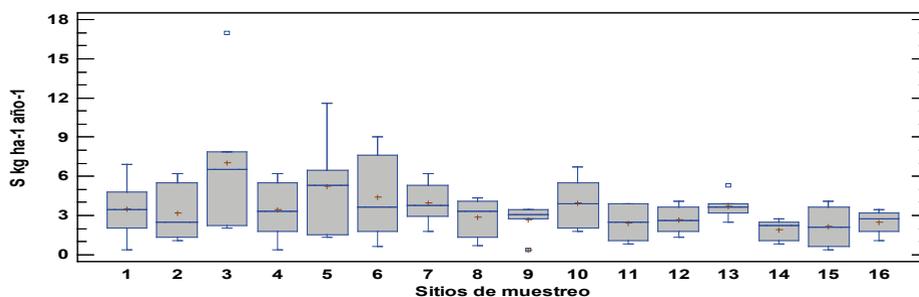


Figura 2: *Flujos totales de azufre desde mayo a octubre en kg ha⁻¹ año⁻¹*

Los flujos de azufre durante la época seca se incrementan gradualmente, lo que está vinculado con la disminución de las precipitaciones que se registraron hasta inicios de mayo, con 52,4 mm (INOCAR, 2018), siendo estos depósitos húmedos (Solomon et al., 2002) los que mantienen valores netos inferiores de 0,37-6,23 Kg ha⁻¹ año⁻¹ S, con relación a los depósitos secos de octubre, con 2,24-7,81 Kg ha⁻¹ año⁻¹ S (Figura 3).

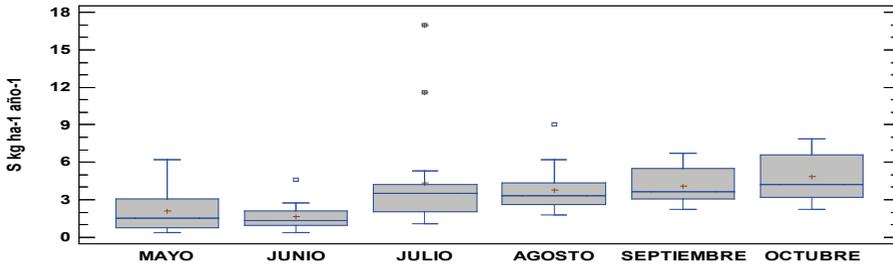


Figura 3: Comportamiento de flujos totales de S por mes.

Se observa que las concentraciones de azufre tienen una distribución homogénea agrupada en conjuntos: el bosque de manglar receipta flujos de la actividad: “industrial” y “naviera” que varían entre 1,17 y 1,90 Kg ha⁻¹ año⁻¹ S, para el caso de “urbano” y “vehicular” los valores se presentan más altos, entre 3,0 y 3,5 kg ha⁻¹ año⁻¹ S, porque estos valores también están influenciados por factores antropogénicos (Figura 4 y Tabla 2). El valor de $p = 0.004$ es inferior a 0,005 por lo que se rechaza la hipótesis nula. Otros estudios en Quevedo et al., 2018 demostraron que las concentraciones dentro del Golfo de Guayaquil son homogéneas, y Cerón et al., 2016 señala que los contaminantes tienen una distribución regional por las largas distancias que recorren; esto fue evidente en todas las estaciones de muestreo.

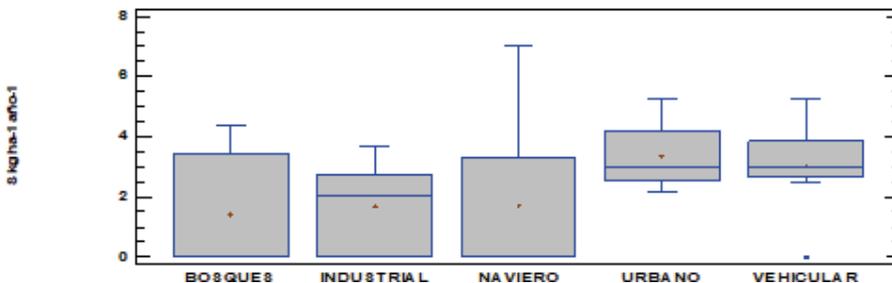


Figura 4: Uso de suelos por factores antrópicos.

Tabla 2: *Incidencia de factores antropogénicos por sector de estudio.*

Bloque	Categoría	Localidades	Parroquia	Observaciones de actividades
1	Industrial	Chongón Cantera Eva Adriana Terranostra Terminal Tres bocas El Recreo	Chongón Pascuales Recreo	Industria cementera Industrias alimenticias Canteras Industria petrolera Industrias cartoneras
2	Vehicular	El Recreo Parque Forestal Acacias Floresta 3 San Eduardo Colegio Cenest Harvard Inst. Inv. UG Tres Bocas Primavera I	Recreo Ximena Chongón Tarqui Pascuales	Aporte del 23.4% del total nacional con aproximadamente 481 294 unidades.
3	Naviero	Trinitaria COGUAR APG	Ximena	Aporte del 37% del total nacional.

Flujos de azufre totales determinados

Según el sitio de muestreo y mes de análisis, el comportamiento de los flujos de azufre varía, presentando diferencias en las cantidades determinadas, manejando rangos generales desde 0,375 a 17,008 kg ha⁻¹ año⁻¹ (Tabla 3).

A continuación, la descripción y análisis del comportamiento de las cargas críticas de azufre por sitios de muestreo, donde se visualiza que los sitios de muestreo (M) de la Autoridad Portuaria de Guayaquil (M3), Floresta 3 (M5) e Isla Santay (M6) presentan rangos de contenido de azufre entre 1,312 y 17,008 de kg ha⁻¹ año⁻¹, con las medias más elevadas a las restantes, sin embargo, el comportamiento general refleja un comportamiento irregular, con una diferencia mínima significativa

en sus medianas en cuanto al análisis de flujos totales por muestreadores (Figura 5).

Tabla 3: *Flujos totales de azufre desde mayo a octubre de 2018 en kg ha⁻¹ año⁻¹*

Punto	Sitios de muestreo	May.	Jun.	Jul.	Ago.	Sept.	Oct.
M1	Trinitaria	0,375	2,015	3,420	3,420	4,826	6,934
M2	Acacias	1,078	1,312	2,249	2,718	5,529	6,232
M3	Autoridad Portuaria de Guayaquil	6,232	2,249	17,008	2,015	6,700	7,871
M4	Isla Trinitaria (COGUAR)	1,780	0,375	4,357	2,249	5,529	6,232
M5	Floresta 3	1,312	1,546	11,620	4,826	5,763	6,466
M6	Isla Santay – Durán	1,780	0,609	3,655	9,043	3,655	7,637
M7	Primavera I	5,294	4,592	1,780	6,232	2,952	2,952
M8	El Recreo	0,609	1,312	4,123	2,718	3,889	4,357
M9	San Eduardo	0,375	2,718	2,718	3,420	3,420	3,420
M10	Parque Forestal Instituto de	1,780	2,015	2,249	5,529	5,529	6,700
M11	Investigaciones UG	0,843	1,078	3,889	3,889	2,483	2,483
M12	Terranostra	4,123	1,312	3,655	1,780	2,952	2,249
M13	Terminal Tres Bocas	3,655	2,483	5,294	3,655	3,186	3,889
M14	Cantera Eva Adriana	2,249	0,843	1,078	2,483	2,249	2,718
M15	Chongón	0,375	0,609	1,078	3,186	3,655	4,123
M16	Colegio Cenest Harvard	2,483	1,078	1,780	2,952	3,186	3,420

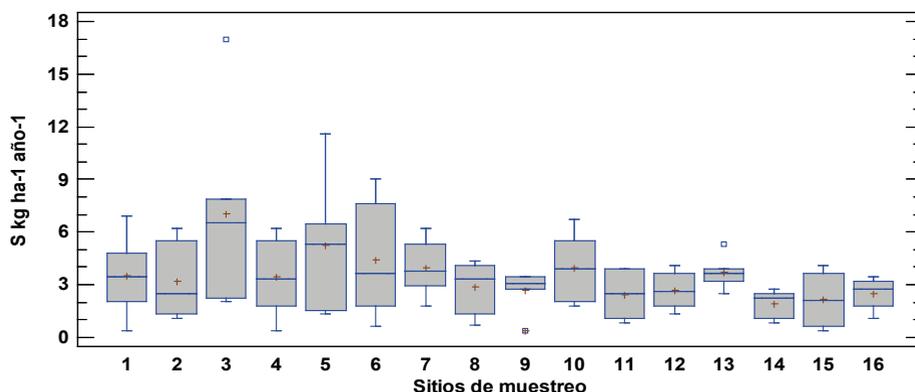


Figura 5: Gráfica de flujos de azufre totales por muestreadores

Los flujos presentan una concentración de azufre creciente de manera gradual de mayo a octubre (Figura 6), presentando datos atípicos en julio y agosto, correspondientes a los sitios de la Autoridad portuaria con $17,008 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, Floresta con $11,620 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ e Isla Santay con $9,043 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$.

En octubre se observa que incrementan los niveles de deposiciones de azufre donde alcanzan rangos entre $2,24$ a $7,87 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, manejando a su vez diferencias mínimas significativas de sus medianas.

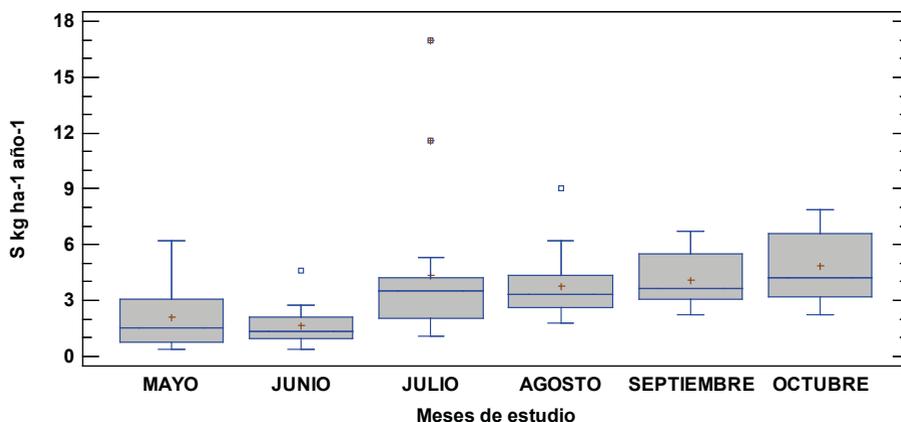


Figura 6: Comportamiento de flujos totales de azufre por mes.

Incidencia del viento en el sitio de estudio

En las zonas de estudio, en los meses de mayo, junio y julio se presentaron velocidades menores a 1 m/s, sin embargo, en zonas cercanas a las costas hubo variaciones mínimas en las velocidades del viento, llegando a tener un valor menor a 4 m/s. La dirección del viento más representativa se mantuvo en dirección noreste (Figura 7).

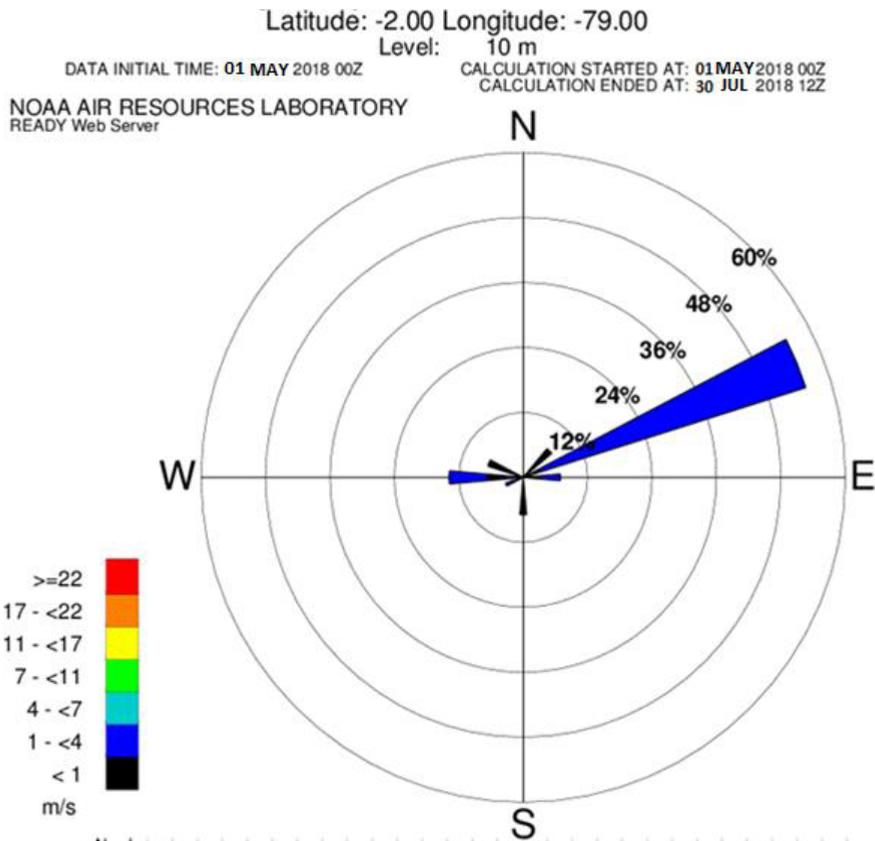


Figura 7: Rosa de vientos de mayo a julio en la zona de estudio.

Durante los meses de agosto, septiembre y octubre hubo incremento en la velocidad, presentándose vientos con velocidades desde 1 m/s hasta con velocidades de no más de 7 m/s, con una dirección constante suroeste (Figura 8).

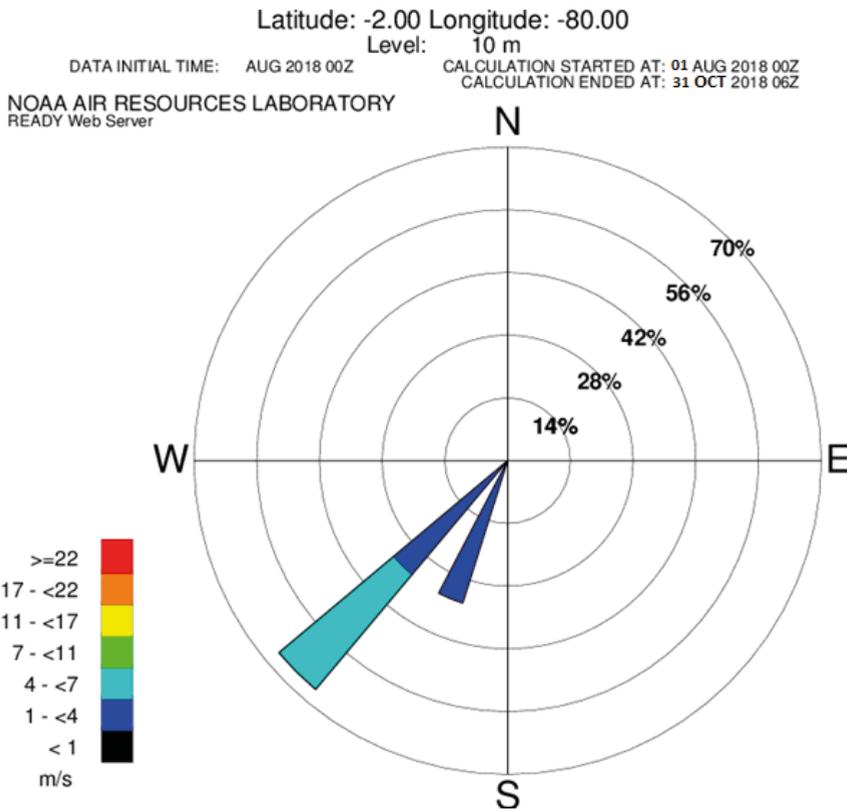


Figura 8: Rosa de vientos de agosto a octubre en la zona de estudio.

Con respecto a la trayectoria del viento, durante los meses de mayo a octubre hubo un comportamiento similar con respecto a las alturas de 100, 300 y 600 metros sobre el nivel del suelo, por lo cual se considera que las cargas van a tener una distribución regional.

Precipitaciones

Se presentaron precipitaciones en los primeros cuatro meses de estudio, los cuales corresponden a mayo, junio, julio y agosto, sin embargo, según los datos obtenidos del Instituto Oceanográfico de la Armada INOCAR (Base Naval Sur) en mayo se presentó un valor de $52,1 \text{ lm}^{-2}$, siendo este el único mes estimado como una precipitación considerable, ya que los demás meses fueron datos menores a 1 lm^{-2} (Tabla 4).

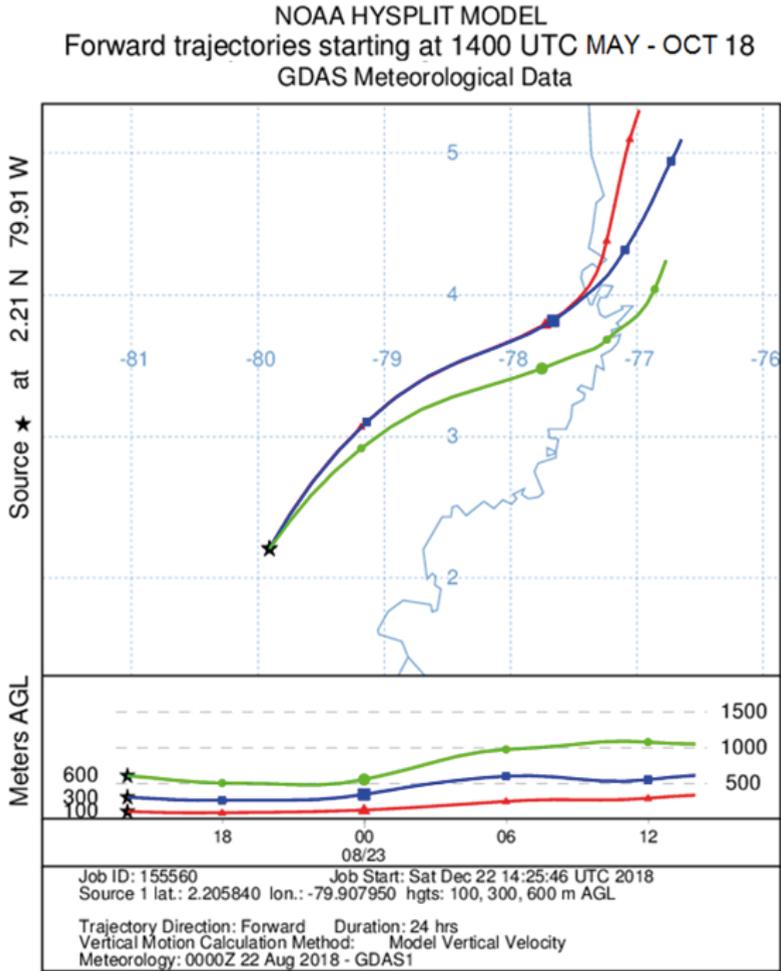


Figura 9. Trayectoria del viento en la costa del Ecuador.

Tabla 4: Tabla de la presencia de precipitaciones (se dieron un único día por cada mes).

Mes	Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4
Mayo		X		
Junio			X	
Julio				X
Agosto	X			

Fuente: INOCAR 2018

Prueba de hipótesis

Hipótesis general

“La valoración de cargas críticas de azufre en depósitos atmosféricos por métodos de turbidimetría en parroquias urbanas de las ciudades de Guayaquil y Durán, son consideradas significativas en un periodo de muestreo de mayo a octubre”.

El conjunto de análisis estadísticos de los muestreos realizados en campo de sitios específicos describe la demostración de la hipótesis general planteada.

Hipótesis específicas

H_0 : Los flujos determinados de azufre en depósitos atmosféricos por método de turbidimetría en las ciudades de Guayaquil y Durán, inciden de manera homogénea en su comportamiento en los sitios de muestreos sujetos a estudio.

$$H_0: M_1 = M_2 \dots M_{16} = M_{16}$$

P-valor $> 0.05 = 0.405894 > 0.05 =$ No se rechaza (Tabla 5).

Tabla 5: Flujo de azufre por muestreadores.

	P-valor 0.05
Azufre por muestreadores	0,405894

Las concentraciones de azufre de los 16 sitios sujetos a estudio demuestran valoraciones similares entre sí, con una confiabilidad del 95%.

H_1 : Las concentraciones de azufre de los 16 sitios sujetos a estudio presentan similitud en el comportamiento de la distribución mensual en el periodo de mayo a octubre.

$$H_0: M_1 = M_2 \dots M_{16} = M_{16}$$

P-valor > 0.05 = 0.000001328 < 0.05 = Se rechaza (Tabla 6).

Tabla 6: *Flujo de azufre por mes de estudio.*

P-valor 0.05	
Azufre por mes de estudio	0,000001328

Se evalúa que el comportamiento por mes de las deposiciones de azufre muestra un comportamiento creciente desde mayo a octubre.

H_{01} : Se puede considerar que existe una relación entre las cargas críticas de azufre con actividades antrópicas del lugar del muestreo, en función al uso del suelo.

Conclusión

Para la determinación de los puntos de muestreo se dividió en bloques la zona, incidiendo tres factores antrópicos de relevancia: industriales, navieros y vehicular, sea por uso de suelo urbano o de área natural protegida, ubicados en las parroquias de El Recreo, Ximena, Eloy Alfaro, Chongón, Tarqui y Pascuales, abarcando un área de 18 282 ha. Entre los 16 sitios de Guayaquil y Durán sujetos a estudio, se evidenció en la APG (M3), Floresta 3 (M5) e Isla Santay (M6) las medias de concentraciones azufre más elevadas: 7,013 kg ha⁻¹ año⁻¹, 5,256 kg ha⁻¹ año⁻¹, y 4,397 kg ha⁻¹ año⁻¹ respectivamente, situados en las parroquias urbanas Ximena y Eloy Alfaro.

La correlación de uso del suelo y sus actividades antropogénicas presentan valorizaciones significativas respecto a los flujos de azufre, donde los valores más elevados corresponden a actividades navieras o portuarias de la APG, con medias de 2,015 a 7,871 kg ha⁻¹ año⁻¹, y una conducta atípica valorada en 17,008 kg ha⁻¹ año⁻¹, lo cual coincide con los vientos y aerosoles secos.

Los aerosoles húmedos que reflejaron los flujos de azufre en mayo fluctúan entre 0,375 a 6,232 kg ha⁻¹ año⁻¹, en respuesta a la presencia de precipitación que se desarrolló con un valor de 52,1 l m⁻². El análisis de las valoraciones en las concentraciones de azufre son una problemática generalizada de carácter ambiente-atmósfera, las cuales registran un comportamiento homogéneo entre las 16 zonas de estudio en las ciudades de Guayaquil y Durán, donde se presenta una distribución regional.

Los factores meteorológicos como la trayectoria del viento fueron de 100-600 m (HYSPLIT, may-oct 2018) y siempre se mantuvo similar, la velocidad fue de 1 a 7 m/s y la dirección NE y SO (INOCAR, 2018); estos influyeron en la distribución de los flujos de azufre dentro de la ciudad de Guayaquil y determinan que la distribución de óxido de azufre es homogénea.

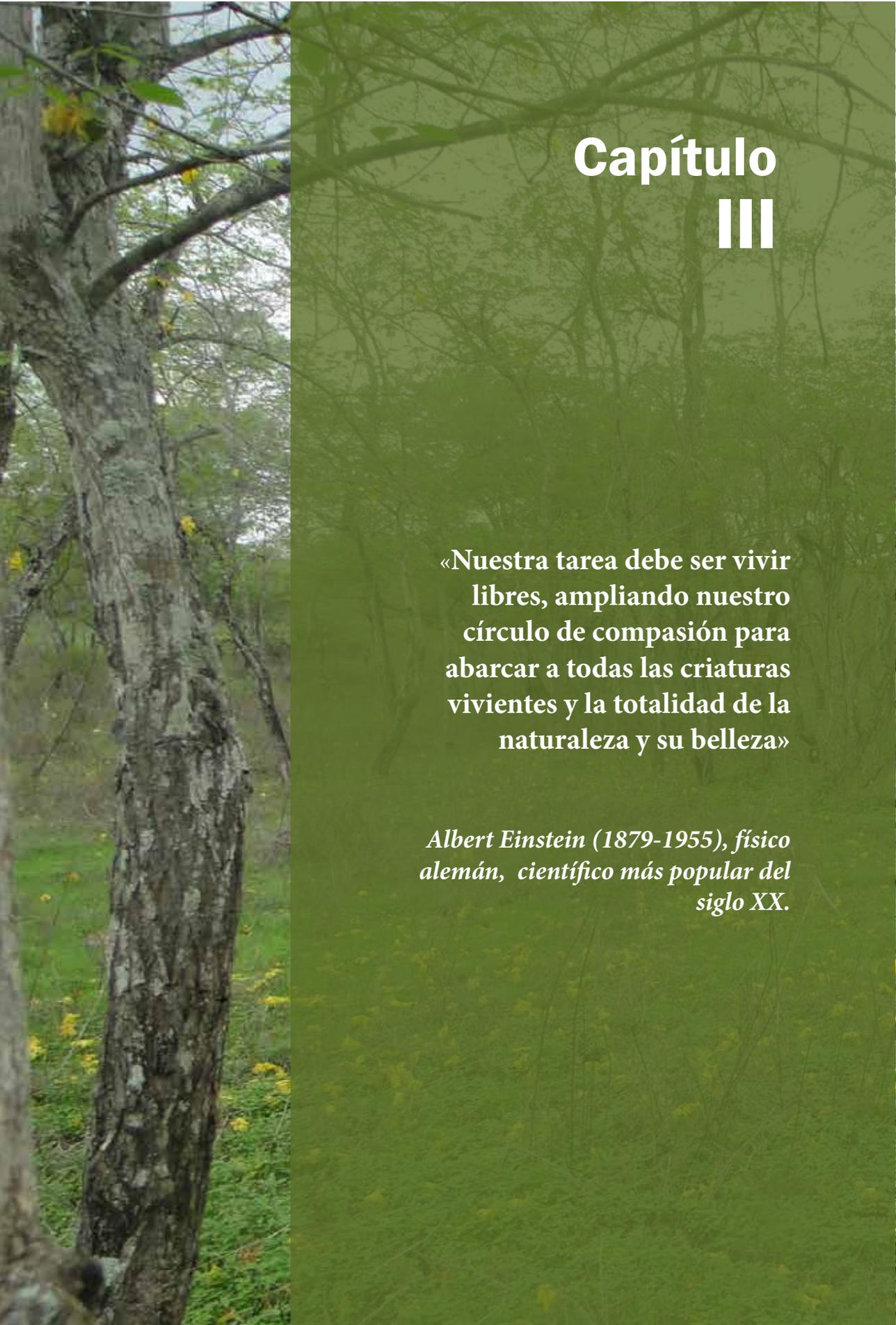
Referencias

- Cerón J. *et al.*, 2016. *Mapping temporal and spatial variation of sulphur and nitrogen deposition to a complex ecosystem in Campeche, Mexico*, WIT Trans. Ecol. Environ., vol. 203, no. Eid, pp. 113–123.
- Clow D. W., Leora Nanus, Mark E. Fenn, Graham A. 2015. *Sexstone HAR Spatial patterns of atmospheric deposition of nitrogen and sulphur using ion-exchange resin collectors in Rocky Mountain National Park, USA*. Atmos Environ. 2015;
- Fenn, M.E., M. A. Poth, and M. J. Arbaugh, 2002. *A Throughfall Collection Method Using Mixed Bed Ion Exchange Resin Columns*, Sci. World J., vol. 2, pp. 122–130.
- Instituto Nacional de Estadística y Censos, 2016. *Anuario de estadísticas de transporte 2016*.

- Likens, 2002. *Ecological Applications*, Vol. 12, No. 1, pp. 8-23.
- Link, J. R. Griffis, and D. Busch, 2015. *NOAA Fisheries Climate science strategy: highlights*.
- McKight P.E. and J. Najab, 2010. *Kruskal-Wallis Test*, in *The Corsini Encyclopedia of Psychology*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2010, pp. 1-1.
- Ministerio del Ambiente, 2015. *Sistema Nacional de Áreas Protegidas del Ecuador*. Obtenido de Área de Recreación Nacional Isla Santay: <http://areasprotegidas.ambiente.gob.ec/es/areas-protegidas/%C3%A1rea-nacional-de-recreaci%C3%B3n-isla-santay>
- Nilsson J. and P. Grennfelt, 1986. *Critical loads for sulphur and nitrogen: report from a Nordic working group*.
- Norma Mexicana NMX-AA-074-1981. *Análisis de agua- Determinación del ión sulfato*. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial.
- O. Quevedo *et al.*, 2018. *Referential seasonality of critical loads of sulphur on *Rhizophora harrisonii* in the port of Guayaquil*, vol. 15, pp. 24-34.
- O. Quevedo y F. Calderón, 2017. *Distribución espacial del azufre en la atmósfera del estuario interior del Golfo de Guayaquil, a partir de muestreadores pasivos* (Fenn y Poth, 2004) Guayaquil, Ecuador. Acta Nova; Vol. 8 No. 3, mayo 2018, pp 467 – 492 ISSN: 1683-0768.
- Recolección de Ordenanza y Reglamento de la M. I. Municipalidad de Guayaquil*, publicado el 14 de marzo de 1987 en el Diario El Universo.
- Shapiro S. S, and M. B. Wilk, 1965. *An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples)*, *Biometrika*, vol. 52, no. 3/4, p. 591.
- Stein A.F. *et al.*, 2015. *NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dis-*

ersion Modeling System, Bull. Am. Meteorol. Soc., vol. 96, no. 12, pp. 2059–2077,

Solomon S. Gbondo-Tugbawa, Charles T. Driscoll, Myron J. Mitchell, John D. Aber and Gene E. Likens, 2002. *Ecological Applications* Vol. 12, No. 1, pp. 8-23.



Capítulo III

**«Nuestra tarea debe ser vivir
libres, ampliando nuestro
círculo de compasión para
abarcар a todas las criaturas
vivientes y la totalidad de la
naturaleza y su belleza»**

*Albert Einstein (1879-1955), físico
alemán, científico más popular del
siglo XX.*

Apuntes sobre la calidad del aire en el área de influencia de la refinería de Esmeraldas - Ecuador

Jarell Benitez Quintero¹
Olga Quevedo Pinos²
Fernanda Calderón Vega³

¹ Magister en Gestión Ambiental, Ingeniero Ambiental, Coordinador de la Dirección Gestión Ambiental- Prefectura de Esmeraldas

² PhD en Ciencias Ambientales, Bióloga. Docente e investigadora de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Guayaquil. E-mail. olga.quevedop@ug.edu.ec

³ Ph.D. en Ciencias Agrarias, Forestales y Agroalimentarias, Máster en “Geomatica para la evaluación de los recursos naturales”. Máster en Agroecología. Docente e investigadora de la Facultad de Ciencias de la Vida, Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL). E-mail: mafercal@espol.edu.ec

Resumen

Se evaluó la distribución espacial del azufre en base a las concentraciones de los flujos secos y húmedos en kg/ha/año, en los barrios inmediatos a la refinería estatal de Esmeraldas - Ecuador. Se colocaron cuatro muestreadores pasivos durante noviembre y diciembre 2018 (época seca); enero y febrero 2019 (época húmeda), que fueron identificados aleatoriamente, y se categorizaron de acuerdo con la distancia a la Refinería de Esmeraldas; se aplicó la norma NMX-AA-074-1981 para determinar los flujos de azufre, y los programas QGIS versión 2.18 y Google Earth 2018 para ubicar geográficamente la zona de estudio; la gráfica de los vientos mensuales se generó con el programa WRPLOT View versión 8.0.2. Las muestras fueron analizadas con ANOVA simple de una vía. Las concentraciones de azufre variaron entre 5,060 y 5,294 kg/S/ha/año por barrios y de acuerdo con la temporalidad, observándose valores bajos de azufre en enero y febrero de 2019 (0,375 kg/ha/año) y de 0,609 kg/ha/año respectivamente, en el Barrio Margarita Cortez. Las condiciones atmosféricas y orográficas propias del sitio influyen en las concentraciones de los flujos de azufre, lo cual varía significativamente en un radio inferior a los 45 km². Urge la necesidad de plantear monitoreos de largos periodos en las inmediaciones de la refinería de Esmeraldas.

Palabras clave: atmósfera, flujos, azufre, refinería, Esmeraldas

Introducción

La quema de combustibles fósiles es una actividad que está estrechamente vinculada con las refinerías (Hua et al., 2019); los aportes de emisiones de gases de efecto invernadero en forma de aerosoles y su predominancia en la atmósfera están relacionados con contaminantes de origen antropogénico (Shikwambana & Kganyago, 2020) problemática que mundialmente afecta tanto a países desarrollados como a aquellos en vías de desarrollo (Brauer et al., 2016), muy a pesar de lo venenosos que estos puedan resultar para la calidad de vida de las personas (Nielsen et al., 2020) y los ecosistemas.

El uso de aceite pesado en Irán, genera polución con SO_2 en valores de peso porcentuales de 1,55-3,5 como subproducto de la quema de aceite en las plantas de vapor (Nazari et al., 2012), el promedio de emisiones de SO_2 por estas fue de $15,27 \text{ g kWh}^{-1}$, lo cual equivale a generar 541000 mg de este contaminante. En el Medio Oriente la refinería de Abadán produce contaminantes con rangos de emisiones de SO_2 superiores a las 150 ton al año; de la comparación con los estándares de los límites permisibles con las refinerías para América Latina, estos fueron más bajos (Zabihi & Raazaitabar, 2016).

Para el caso de América Latina, se tienen referencias de los estudios realizados por Cerón y otros (2016) en la Isla del Carmen en México, esta última afectada por la actividad petrolífera. Puente Cristian (2012) determinó que las concentraciones de SO_2 generadas por la refinería de Esmeraldas están por encima de la Norma Ecuatoriana, con valores de $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 24 horas y $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de promedio anual. En el informe de Green J. & S. Sánchez (2013) reconocen que Ciudad de México, Bogotá, Sao Paulo y Santiago han sido arduamente documentadas durante las dos últimas décadas, respecto a los procesos empleados para detener la polución atmosférica.

Hsu (2013) señala que los factores potenciales de los impactos ambientales provocados por las emisiones que generan las refinerías y en los

ciclos de emisiones inventariados, responden a múltiples evaluaciones como una cadena de causa – efecto, vinculando las emisiones con los daños a la calidad de los ecosistemas y a la salud humana, así como el ingreso de estos contaminantes a los ciclos de vida (Williams, 2015), situación reportada en Esmeraldas por Harari et al. (2011), sobre las afectaciones a la salud en la población asentada en las inmediaciones de esta.

La determinación de los flujos de azufre se realiza mediante el uso de muestreadores pasivos (Fenn et al., 2002) que son económicos con relación a otros denominados de manera similar; los monitoreos en largo plazo son muy costosos, además de ser escasos localmente. El beneficio de los primeros es que permiten tener información de lo que está ocurriendo estacionalmente, ya sea como depósitos secos y húmedos, pues determinan la distribución local y regional del azufre (Cuesta-Mosquera et al., 2018). Los monitoreos permiten tomar acciones respecto al control de las fuentes de emisión mediante ordenanzas locales y sirven para aterrizar la política internacional respecto a cómo los problemas de contaminación pueden ser manejados en el corto y mediano plazo (Jiménez y Otero, 2012).

La presencia de una refinería de petróleo en la ciudad de Esmeraldas, construida entre 1975 y 1977, ha sido escasamente documentada respecto a la calidad del aire ambiente, problemática relacionada con la vida útil de esta (Arboleda Páez, 2003); su finalidad fue la de producir 110 000 barriles diarios de petróleo (Petroindustrial, 2003), situación que influye en la calidad del aire de la ciudad.

La Refinería Estatal de Esmeraldas, en la actualidad, emite partículas de diversos tamaños, así como hidrocarburos volátiles (Arroyo, 2014); estas emisiones provienen desde las distintas fases de operación (Solórzano, 2019), además, en la combustión de productos derivados de petróleo se generan partículas de dióxido de azufre (SO_2), óxido nítrico (N_2O), dióxido de carbono (CO_2) y monóxido de carbono (CO) (Montenegro & Moncayo, 2006).

Dentro del informe de Green J. y S. Sánchez (2013) se señala la dificultad para acceder a información relativa a la calidad del aire ambiente en América Latina, que se refleja solo en el 24.3% de las ciudades; para el caso de Ecuador solo se registra a Quito y Cuenca (ETAPA CUENCA, 2018). Barriga y Auhing (2005) señalan que existe incertidumbre en los valores esperados de SO_2 , los cuales son linealmente dependientes del contenido de S del combustible que se produce en la refinería de Esmeraldas, pues el contenido de S puede variar de 1,3% hasta 2,3 %.

Los problemas relacionados con los olores a azufre que emana la Refinería de Esmeraldas son problemas que tienen cerca de una década (Ministerio del Ambiente y Transición Ecológica (MATE), 2012), y fueron denunciados por la comunidad y reconocidos por la Empresa Pública Petroecuador, quienes en 2021 monitorearon las emisiones de monóxido de carbono (CO), sulfuro de hidrógeno (H_2S), metil mercaptano, compuestos orgánicos volátiles (COVS), dióxido de azufre (SO_2), dióxido de nitrógeno (NO_2) y ozono (O_3), evidenciando que los niveles encontrados están por debajo de los límites permisibles, de acuerdo a lo normado por el MATE y otras normas internacionales, sin embargo se reconoce que las Plantas de Azufre se encuentran deterioradas, y los reclamos respectivos fueron dirigidos al máximo representante del Estado ecuatoriano (Primicias, enero 07/2021).

El presente estudio analiza las concentraciones de azufre como precursor de SO_2 mediante el uso de muestreadores pasivos o trampas de caída (Throughfall), durante la época seca y lluviosa. Se midió el radio de acción sobre el cual influye la dispersión de ion azufre a partir de la presencia de actividades industriales que generan gases efecto invernadero como las termoeléctricas, el Puerto Naviero de Esmeraldas y la manufactura maderera; el estudio se desarrolló sobre el área de influencia de la Refinería Estatal de Esmeraldas (REE).

Materiales y métodos

Área de estudio

La ciudad de Esmeraldas está ubicada en la provincia del mismo nombre al norte del Ecuador (Figura 1), tiene una población de 189 400 habitantes (Villacís & Carrillo, 2011) y es uno de los principales polos económicos del Ecuador por estar ubicada en los límites fronterizos con la República de Colombia; mantiene el Puerto de Esmeraldas y la Refinería de crudos pesados, manejada por la Empresa Pública Esmeraldas-Petro-Ecuador.

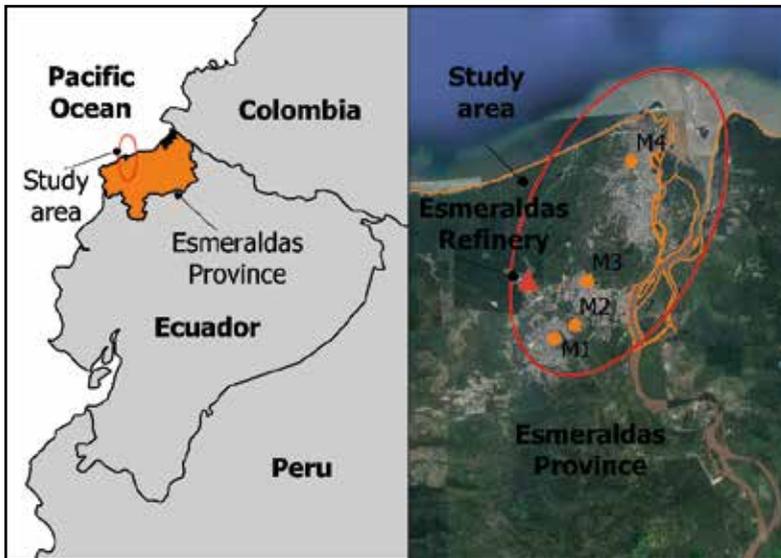


Figura 1: Ubicación geográfica del área de estudio.

Diseño de la investigación

La determinación de las cargas críticas de azufre se realizó en cuatro barrios con sus parroquias en la ciudad de Esmeraldas, ubicados dentro de un radio de 1-6 km de distancia de influencia de la Refinería y del Puerto Naviero, durante noviembre-diciembre 2018, y enero-febrero 2019; además de la presencia de otras industrias que rodean a los barrios, donde se colocaron 16 muestreadores durante las épocas

seca y lluviosa. Los cambios ocurrieron después de un periodo límite mínimo de 20 y máximo 30 días. Los muestreadores fueron colocados en terrazas abiertas, donde no había interrupción de otros edificios o vegetación (Cerón et al., 2016). En la tabla 1 se observa la ubicación de los muestreadores pasivos.

Tabla 1: *Ubicación de los muestreadores pasivos con relación a la Refinería Estatal de Esmeraldas.*

Código sitios muestreo (S*)	Parroquia urbana	Sector	km	Coordenadas	Influencia
S1	Simón	Las Acacias	1.92	646442 10101277	Refinería y, Termoeléctrica, CODESA
S2	Plata	Julio Estupiñán	1.75	647206 10101793	
S3	Torres	15 de marzo	1.81	647673 10103468	
S4	Bartolomé Ruíz	Margarita Cortez	6.02	649334 10108014	Puerto de Esmeraldas

(S*): Sitios de muestreo

Descripción de los muestreadores o trampa de caída (Throughfall)

El muestreador pasivo consistió en un embudo con un diámetro aproximado de 24 cm, cubierto con una fina malla metálica para evitar la caída de insectos y hojas, unido a un tubo de PVC de 20 cm de largo con un diámetro de $\frac{3}{4}$ pulgadas, dentro del cual se colocaron 30 gr de resina mixta Amberlite™ IRN 150. En los extremos del tubo se colocó lana de vidrio, con la finalidad de soportar la resina y filtrar solo material particulado fino (PUF). En el extremo inferior del tubo se colocó una válvula de PVC, a la cual se anexó un acople con diferentes diámetros de salida. El muestreador se protege del calor con un tubo de

PVC preferiblemente de color blanco, de 2 pulgadas de ancho por 30 cm aproximadamente de largo (Fenn et al., 2002; Herrera et al., 2014).

Manejo de los aspectos meteorológicos

La distribución espacial de las concentraciones de azufre en kg ha^{-1} año⁻¹, se analizó con QGIS versión 2.18, junto a imágenes de Google Earth. Los vientos mensuales se graficaron mediante el programa WRPLOT View versión 8.0.2, a partir de los datos de la estación meteorológica Esmeraldas, del Instituto Oceanográfico de la Armada del Ecuador (INOCAR).

Adicionalmente, para observar la distribución espacial de las concentraciones de azufre en el área de estudio respecto a la REE y además, según el uso del suelo, se aplicó el método de interpolación Distancia Inversa Ponderada (IDW), que es un método matemático de interpolación flexible, basado en que los puntos más cercanos son más parecidos, lo que proporciona más peso e influencia sobre el punto que se desea estimar (Murillo et al., 2012). La elección de este método de interpolación se basó en el reducido número de puntos de monitoreo del presente estudio, que en este caso son cuatro.

Análisis estadístico

Los datos fueron tratados con ANOVA simple o análisis de varianza de una vía; el test de Kruskal Wallis refleja la mediana a través de los gráficos de caja de bigotes, y para determinar las diferencias mínimas significativas (LSD) de Fisher, se utilizó el programa Statgraphics Centurión XVI.

Determinación de flujos de azufre

El lavado de las muestras se realizó en el laboratorio del Instituto Nacional de Salud Pública e Investigación (INSPI) del Ecuador. Se procedió de acuerdo a la Norma mexicana NMX-AA-074-1981 (Fomento

Industrial Norma Mexicana, 1981) según la cual se realiza un primer lavado con 100 ml de agua destilada; de manera previa se retira la lana de vidrio, después de 10 minutos se procede con el segundo lavado, con una solución de 100 ml de Cloruro de Potasio (ClK).

Método Turbidimétrico: en un matraz Erlenmeyer de 250 ml, se transfiere una alícuota de muestra de 100 ml, donde se añaden 5 ml de reactivo acondicionador y se mezcla con el agitador, se agrega el contenido de una cucharilla con unos pocos cristales de cloruro de bario (ClBa) durante un minuto. Inmediatamente se vierte parte de la solución a una celda de absorción del fotómetro y se mide la turbiedad (absorbancia) a intervalos de 30 segundos durante 4 minutos, a una longitud de onda de 420 nm. Los flujos de azufre se determinaron mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Flujo de Azufre} = \frac{\text{Concentración másica}}{\text{Area x periodo de exposición}} = \frac{\text{Kg}}{\text{ha año}} \quad (1)$$

El blanco o el standard, es la muestra que sirve para comparar el analito de azufre, para esto se usan de 4 a 5 muestras de azufre diluidos hasta niveles de ppm para la curva standard; mientras más la recta se aproxime a 95 o 96 % da a conocer que los datos están correctos.

Solución estándar de sulfato (Curva de calibración)

Se utilizó la disolución de referencia de concentración de masa (100 mg L⁻¹ de SO₄⁻²) o Stock Madre para la curva de calibración, con intervalo de concentración de masa de 0 a 40 mg L⁻¹ de SO₄⁻²; se usó una celda de paso óptico de luz de 1 cm o mayor. Se construyó una curva de calibración con un mínimo de 5 puntos además del blanco, dentro del intervalo de 0 a 40 mg L⁻¹ de SO₄⁻², (1-3-5-7 y 10 ppm). Para determinar la fórmula de flujos de azufre se utilizó un modelo de regresión lineal ($y = mx + b$), para lo cual, se obtuvo una pendiente m de 0.0005 y un coe-

ficiente b de 0.0004 para las concentraciones máxicas x . De la ecuación de la recta se despejó x , donde se obtuvo la siguiente ecuación:

$$x = \frac{y-b}{m} = \frac{mg}{l} \quad (2)$$

Alícuota: 50 ml = 0.05 L tomada de la muestra.

Diámetro del embudo: 23 cm; r: 11.5 cm.

Área de exposición= 415.48 cm² = 4.15x10⁻⁶ ha

Periodo de exposición: 1 mes = 30 días = 0.08219 año.

Resultados

Los valores netos de azufre como depósitos secos y húmedos varían en los barrios ubicados en las inmediaciones a la REE y con respecto a la distancia que se encuentran de ésta, así como de las condiciones meteorológicas al momento del estudio (Tabla 2).

Tabla 2: *Flujos de Azufre en las zonas de muestreo.*

Sitios de Muestreo	Flujo Total de Azufre (kg/ha /año)			
	Estación seca		Estación húmeda	
	Noviembre	Diciembre	Enero	Febrero
1. Ciudadela Las Acacias	4,826	1,312	3,186	1,780
2. Ciudadela Julio Estupiñán	2,249	2,249	3,889	2,483
3. Barrio 15 de Marzo	3,889	5,060	5,294	3,420
4. Barrio Margarita Cortez	1,312	1,312	0,375	0,609

Entre las distancias más cortas de muestreo con relación a la REE, el Barrio 15 de Marzo (S3), ubicado a aproximadamente 1,8 km, presenta las concentraciones más altas de azufre, depositadas tanto para la época seca como la lluviosa, con valores que oscilan entre los 5,060 y 5,29 Kg /ha/año; mientras que el Barrio Margarita Cortez (S4), a una distancia de 6,02 km de la refinería, presentó valores netos de S más bajos, entre 0,37 y 0,609 kg s/ha/año (Figura 2).

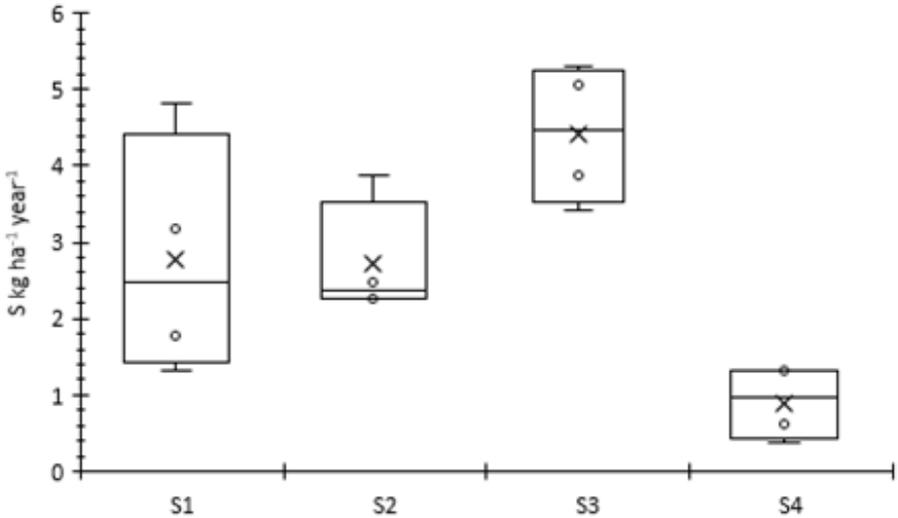


Figura 2: Flujos medios de S en sectores de la ciudad de Esmeraldas; S1, Las Acacias; S2, Julio Estupiñán; S3, 15 de marzo; y S4, Margarita Cortez.

Debido a que el $p\text{ value} = 0.0036$ de la prueba-F es menor que $< 0,05$, existe diferencia significativa entre la media de flujo total de azufre de los cuatro barrios objeto de estudio que están en las inmediaciones de la refinería, con valores medios de 2,78; 2,72; 4,42 y 0,90 kg /ha/año para S1, S2, S3 y S4 respectivamente; a y b corresponden a depósitos secos, c y d pertenecen a depósitos húmedos, lo cual coincide con las épocas seca y lluviosa (Figura 3).

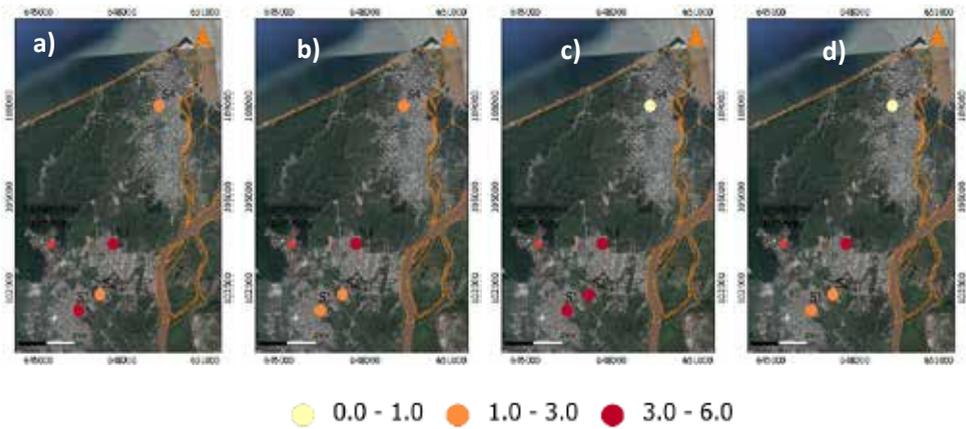


Figura 3: Concentraciones de S en kg ha⁻¹ año⁻¹ en los sitios de muestreo; a) noviembre 2018; b) diciembre 2018; c) enero 2019; d) febrero 2019).

El análisis de la estación seca y lluviosa denotó que no existen diferencias significativas en las concentraciones de azufre durante ambas épocas, dado que, para la prueba de Fisher, el p value = 0,86 por tanto es $> 0,05$. Los valores medios son de 2,78 y 2,63 Kg /ha/año para la época seca y lluviosa respectivamente (Figura 4).

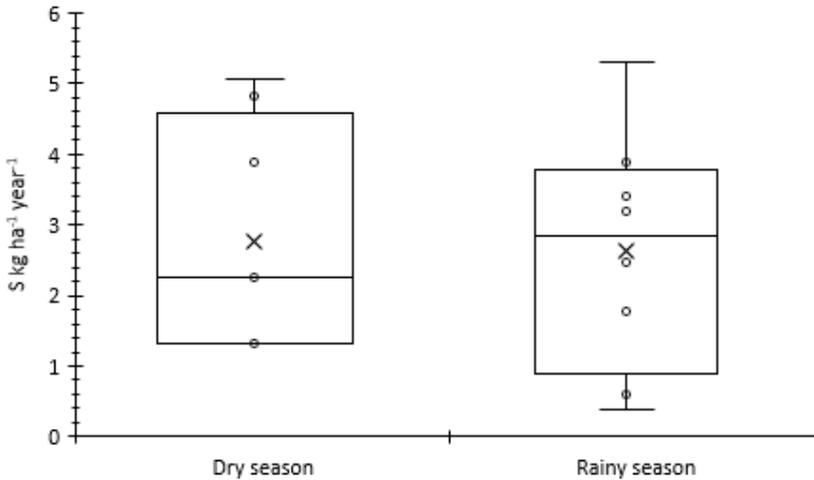


Figura 4: Estacionalidad de las concentraciones de azufre: época seca (noviembre – diciembre 2018) y época lluviosa (enero – febrero 2019).

La distribución del azufre es homogénea en los barrios alrededor de la REE; el p value = 0,76 es mayor que la razón de F, por lo tanto, no hay diferencias significativas entre los meses objeto de estudio con valores medios de concentraciones de S de 3,07; 2,48; 3,19 y 2,07 kg /ha/año para los meses de noviembre-diciembre 2018, y enero-febrero 2019 respectivamente (Figura 5).

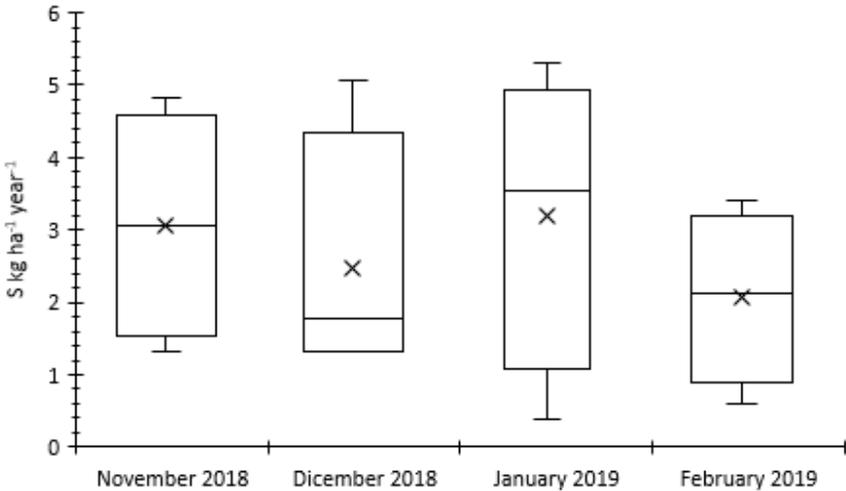


Figura 5: Medianas de los flujos de las distribuciones mensuales de S en Kg ha⁻¹ año⁻¹.

La categorización de los sitios de estudio fue: Industrial, Urbano, y Puerto Naviero, que son actividades que se desarrollan de forma transversal entre estos barrios, lo cual se delimitó en un radio de 30 km². El Barrio 15 de marzo está directamente influido por las industrias: REE, Termo Esmeraldas y CODESA; el Barrio Margarita Cortez es el más distante, pero es parte del Puerto Naviero de Esmeraldas; en la Tabla 3 se muestran las concentraciones en base al uso de suelo.

Factores Meteorológicos

Los vientos alisios se manifiestan en el Ecuador desde el mes de agosto, cuando la corriente fría de Humbolt entra en aguas ecuatoriales; para las fechas del estudio la corriente Ecuatorial disipa a la corriente

de Humbolt y avanza hacia el norte. En la figura 6 se observa la dirección del viento en la zona de estudio.

Tabla 3 Categorías de los barrios (sitios de muestreo) por uso de suelo.

Uso de Suelo	Sitios	Flujo (Kg ha ⁻¹ año ⁻¹)
Industrial	15 de marzo	4,41597
Urbano	Las Acacias	2,74681
	Julio Estupiñán	
Puerto Naviero	Margarita Cortez	0,901936

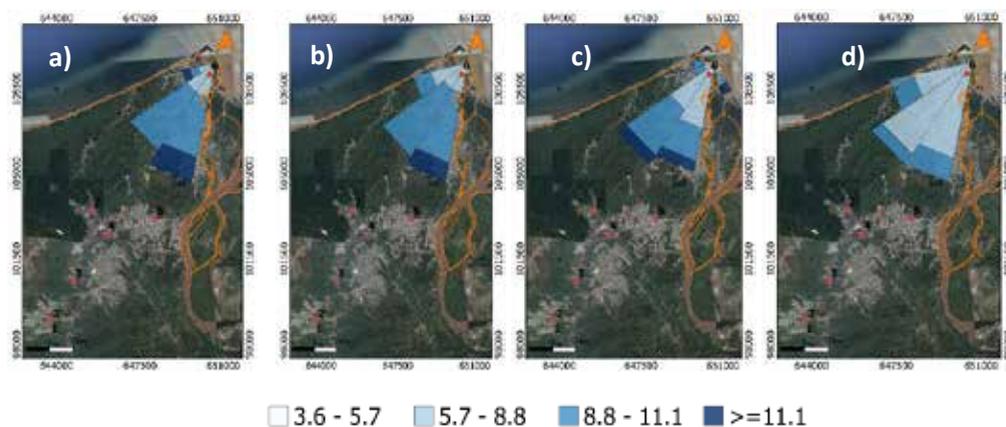


Figura 6: Dirección del viento $m\ s^{-1}$ en la zona de estudio: a) noviembre 2018; b) diciembre 2018; c) enero 2019; d) febrero 2019. Los triángulos rojos representan los lugares contaminantes con respecto a los puntos de muestreo. 1, Oliojoyas Industria Aceitera; 2, Romserr (Hormigón premezclado, material pétreo); 3, Hormigonera Esmeraldas; 4, Termo Esmeraldas; 5, CODESA (Contrachapados de Esmeraldas S.A); 6, Puerto de Esmeraldas; 7, Refinería Esmeraldas.

Un análisis más detallado de las frecuencias de los vientos (Tabla 4) evidencia que en los meses de noviembre y diciembre las velocidades se concentran en el intervalo de 8,8-11,1 m s⁻¹ con el 53,3 y 58,1 % respectivamente y en menor proporción con el 33,3 y 32,3 % en el intervalo de 5,7-8,8 m s⁻¹, sin embargo, también se obtuvieron vientos mayores a 11,1 m s⁻¹ para ambos meses, aunque con una menor frecuencia.

Por otro lado, en los meses de enero y febrero, considerados como parte de la estación lluviosa se observó que los vientos se concentran en el intervalo de 5,7-8,8 m s⁻¹ con 45,2 y 75 % respectivamente, y en menor porcentaje en el intervalo de 8,8-11,1 m s⁻¹ con el 38,7 y 21,4 % recíprocamente.

Table 4: *Velocidad del viento m s⁻¹ Intervalos de frecuencia*

Velocidad del viento	Noviembre	Diciembre	Enero	Febrero
Calma	-	-	-	-
0.5 - 2.1	-	-	-	-
2.1 - 3.6	-	-	-	-
3.6 - 5.7	-	3.2	3.2	3.6
5.7 - 8.8	33.3	32.3	45.2	75.0
8.8 - 11.1	53.3	58.1	38.7	21.4
≥ 11.1	13.3	6.5	12.9	-
Total (%)	100	100	100	100

En la Figura 7, de acuerdo con los sitios de monitoreo, se observa que en donde se concentra la mayor acumulación del analito azufre es, según el uso de suelo, en la REE, Termo Esmeraldas y CODESA, en particular en los meses de diciembre y enero.

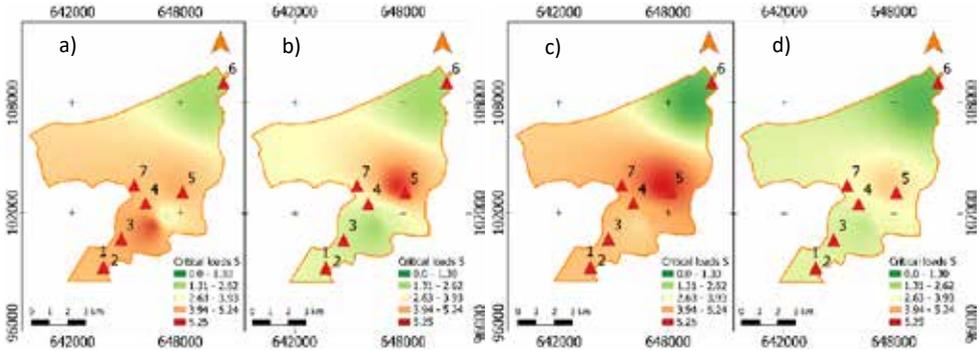


Figura 7: Distribución espacial de las concentraciones medias de S en $\text{kg ha}^{-1} \text{año}^{-1}$ en la parroquia de Esmeraldas. a) noviembre 2018; b) diciembre 2018; c) enero 2019; d) febrero 2019. Los números indican: 1, Oliojoyas Industria Aceitera; 2, Romserr (Hormigón premezclado, material pétreo); 3, Hormigonera Esmeraldas; 4, Termo Esmeraldas; 5, CODESA (Contrachapados de Esmeraldas S.A); 6, Puerto de Esmeraldas; 7, Refinería Esmeraldas.

Discusión

Los flujos de azufre determinados para la ciudad de Esmeraldas, no solo pueden ser atribuidos para la REE, ya que en las inmediaciones de los barrios donde se colocaron los muestreadores existen otras empresas, como el puerto naviero de Esmeraldas, CODESA y Termo- Esmeraldas, todas dentro de un radio no superior a los 10 km; de acuerdo a lo documentado por Gary Lovett, Martin Trainor, Richard Pouyat, Margaret Carreiro (2000) las concentraciones de los flujos o las cargas críticas de un punto de muestreo se distribuyen en un radio de 45 km.

Los datos acerca de las cargas críticas de azufre, en el área de influencia de la refinería de Esmeraldas, tienen una mediana que está entre 5,060 a 5,29 kg /ha/año , las que están siendo receptadas por la zona boscosa aledaña a la refinería; Fenn et al. (2015) while $\text{SO}_4\text{-S}$ ranged from 2.5 to 23.7. Gaseous pollutants (NO_2 , HNO_3 , NH_3 , SO_2 sustenta

que estas cargas críticas funcionan como nutrientes y contaminantes importantes que se incorporan al suelo. McDonnell et al. (2020) encontró que las cargas críticas en el sotobosque de New Hampshire de Estados Unidos, basadas en la respuesta de pH del suelo, fueron menores de 2 kg S/ha/año entre tres sitios de estudio.

En el puerto de Esmeraldas y la termoeléctrica (Barrio Margarita Cortez), la concentración del flujo de azufre fue de 0,901 kg /ha/año para la época seca, y la húmeda no alcanzó la unidad, actividad que no es comparable con el Puerto de Guayaquil y el Trinipuerto (Quevedo et al., 2018), que reflejaron valores de 8,92 y 7,1163 kg /ha/año respectivamente, situación que puede estar influenciada por la dirección de los vientos y la ubicación próxima al océano.

De acuerdo con Lara et al. (2001) y Dentener et al. (2006) los depósitos de azufre varían en las concentraciones por la orografía, lo que se corrobora con Luo et al. (2016) en China, donde las cargas críticas de los depósitos secos variaron de 3,1 a 27,1 kg /ha/año en todos los sitios de estudio. En los cuatro barrios analizados en la ciudad de Esmeraldas, de acuerdo al uso de suelo los valores varían, desde el más bajo en el Puerto de Esmeraldas y la Termoeléctrica con 0,37 kg /ha/año como depósito húmedo, hasta el más alto 4,415 kg /ha/año en el barrio 15 de Marzo, donde están la REE, Termoesmeraldas y CODESA. Para la categoría "industrial" por uso de suelo, el valor es de 2,746 Kg S/ha/año; estas últimas son consideradas como cargas críticas para zonas muy sensibles y bosques naturales entre 2 y 5 kg S/ha/año (Nilson & Greenfelt, 1988); para la EPP (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) la presencia del SO₂ como gases primario y secundario debe estar en 0,75 ppb y 0,5 ppm respectivamente.

Durante los cuatro meses de estudio los vientos se mantuvieron con una dirección SO (Figuras 6-7) lo que coincide con Ramírez L. Evangelina & Vivanco M. Sonia, 2007) con rangos de velocidades máximas de 8,8-11,1 m s⁻¹ en noviembre y diciembre, y mínimas de 3,6-5,7 m s⁻¹, en enero y febrero.

Conclusiones

Las altas concentraciones de azufre (4,41 Kg /ha/año) en el barrio 15 de Marzo se atribuyen a que los vientos se presentan con intervalos de 53,3-21,4% entre las épocas seca y lluviosa, y llevan el contaminante desde la Refinería de Esmeraldas y CODESA hasta dicho sitio, además en las épocas secas las deposiciones son mayores porque hay menor dilución del contaminante debido a las bajas precipitaciones. Puesto que la precipitación acumulada en diciembre fue de 55 mm y en enero de 148,3 mm, mayores a noviembre 2018 que fue de 11,7 mm, se observan valores bajos de azufre en enero 2019 (0,375 Kg /ha/año) y febrero 2019 (0,609 Kg /ha/año) en el Barrio Margarita Cortez.

Del análisis de uso de suelo se determinó que los tres barrios: 15 de marzo, Las Acacias y Julio Estupiñán, son los más afectados por la actividad industrial, con valores que superan las normas, relativo a la presencia del SO₂ como gas primario con valores superiores a 0,75 ppb, y secundario como SH₂ en 0,5 ppm, precursores de azufre tanto para depósitos secos como húmedos.

El cerro Las Palmas, receipta flujos secos con rangos de 4,826 Kg S/ha/año-5,060 Kg S/ha/año y húmedos, con valores de 3,889 Kg S/ha/año-5,60 Kg S/ha/año desde la refinería de Esmeraldas, la Termoeléctrica y CODESA, las mismas que exceden los valores para ecosistemas sensibles, además de la afectación a las poblaciones de 15 de marzo, Las Acacias y Julio Estupiñán, que durante todo el tiempo de estudio sus concentraciones se mantuvieron entre 1-6 Kg S/ha/año.

La distribución del SO₂ como precursor de azufre está limitada al radio de influencia en torno a la refinería que no supera los 45 km, lo cual no afecta al Barrio Margarita Cortez que está influido por el Puerto Marítimo; sus concentraciones no son significativas debido a la ubicación sobre la costa del Océano Pacífico.

El uso de las trampas de caída o muestreadores pasivos resultó ser muy económico y para el trabajo de campo pueden ser colocados con facilidad por su poco peso, además de haber sido reutilizados durante todo el estudio, ya que el material de PVC del que están contruidos tolera muy bien las condiciones ambientales como calor y humedad, pues durante el estudio ninguna se deterioró.

Referencias

- Arboleda Páez, F. (2003). *La gestión ambiental en Petroindustrial, filial de Petroecuador, años 1998-2002*.
- Arroyo Jenny. (2014). *Remoción de vanadio del catalizador gastado, proveniente del craqueo catalítico de hidrocarburos en la Refinería Estatal Esmeraldas (REE) utilizando el método Demet IV*. In Universidad Internacional SEK. <http://repositorio.uisek.edu.ec/handle/123456789/1010>
- Barriga, A. & L., & Auhing. (2005). *Sistematización de Procedimiento para Dimensionamiento de Chimeneas en Sistemas de Combustión Industrial: Caso de Estudio de Dispersión al entorno de Contaminantes de la Estela*. Revista Tecnológica ESPOL, 1, 93–99.
- Brauer, M., Freedman, G., Frostad, J., Van Donkelaar, A., Martin, R. V., Dentener, F., Dingenen, R. Van, Estep, K., Amini, H., Apte, J. S., Balakrishnan, K., Barregard, L., Broday, D., Feigin, V., Ghosh, S., Hopke, P. K., Knibbs, L. D., Kokubo, Y., Liu, Y., Cohen, A. (2016). Ambient Air Pollution Exposure Estimation for the Global Burden of Disease 2013. *Environmental Science and Technology*, 50(1), 79–88. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03709>
- Cerón, J., Cerón, R., Aguilar, C., Montalvo, C., García, A., Muriel, M., Ramírez, E., Córdova, A., Carballo, C., Aguilar-Ucán, C. A., Montalvo, C., García, A., Muriel, M., Ramírez, E., Córdova, A., Carba-

- Ilo, C., Aguilar, C., Montalvo, C., García, A., Carballo, C. (2016). Mapping temporal and spatial variation of sulphur and nitrogen deposition to a complex ecosystem in Campeche, Mexico. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 203(Eid), 113–123. <https://doi.org/10.2495/EID160111>
- Cuesta-Mosquera, A. P., González-Duque, C. M., Velasco-García, M., & Aristizábal, B. H. (2018). Distribución espacial de concentraciones de SO₂, NO_x Y O₃ en el aire ambiente de Manizales. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34(3), 489–504. <https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.03.11>
- Dentener, F, 1 J. Drevet, 3 I. Bey, 2 B. Eickhout, 4 A. M. Fiore, 5, 2 J F Lamarque, D. Hauglustaine 5 M. Krol, 1, 7, 8 U. C. Kulshrestha, 9 M. Lawrence, 10, 6 L W Horowitz, C. Galy-Lacaux 12 D. Shindell, 13 D. Stevenson, 14 T. Van Noije, 15, 11 S Rast, C. Atherton 13 D. Bergman, 16 T. Butler, 10 J. Cofala, 17 B. Collins, 18, 16 N Bell, R. Doherty 19 J. Galloway, 20 M. Gauss, 19 V. Montanaro, 21 J. F. Müller, 22, 14 K Ellingsen, G. Pitari 23 M. Sanderson, 18 F. Solmon, 11 S. Strahan, 23 M. Schultz, 12, 24, 21 J Rodriguez, & K. Sudo 6 and O. Wild 25, 26, 25 S Szopa. (2006). *Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: A multimodel evaluation. Global Biogeochemical Cycles*, 20 (GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLES, VOL. 20, GB4003, doi:10.1029/2005GB002672, 2006).
- Dentener, Frank, Drevet, J., Lamarque, J. F., Bey, I., Eickhout, B., Fiore, A. M., Hauglustaine, D., Horowitz, L. W., Krol, M., Kulshrestha, U. C., Lawrence, M., Galy-Lacaux, C., Rast, S., Shindell, D., Stevenson, D., Van Noije, T., Atherton, C., Bell, N., Bergman, D., ... Wild, O. (2006). *Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: A multimodel evaluation. Global Biogeochemical Cycles*, 20 (4). <https://doi.org/10.1029/2005GB002672>
- ETAPA CUENCA. (2018). *Red de Monitoreo de la Calidad del Aire 2018 Cuenca*. In E. C. (Empresa de M. Cuenca) (Ed.), *Informe de Calidad del Aire Cuenca* (Vol. 25, Issue 8, pp. 1–123). EMOV CUENCA.

- Fenn, M. E., Bytnerowicz, A., Schilling, S. L., & Ross, C. S. (2015). *Atmospheric deposition of nitrogen, sulfur and base cations in jack pine stands in the Athabasca Oil Sands Region, Alberta, Canada*. *Environmental Pollution*, 196, 497–510. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.08.023>
- Fenn, M. E., Poth, M. A., & Arbaugh, M. J. (2002). *A Throughfall Collection Method Using Mixed Bed Ion Exchange Resin Columns*. *The Scientific World Journal*, 2, 122–130. <https://doi.org/10.1100/tsw.2002.84>
- Gary Lovett, Martin Trainor, Richard Pouyat, Margaret Carreiro, W.-X. Z. & J. B. (2000). *Atmospheric Deposition to Oak Forests along an Urban - Rural Gradient*. *Environ Sciences Technology*, 34(20), 4294–4300.
- Green J. & S. Sánchez. (2013). *La Calidad del Aire en América Latina: Una Visión Panorámica*. In Clean Air Institute. https://www.minambiente.gov.co/images/AsuntosambientalesySectorialyUrbana/pdf/contaminacion_atmosferica/La_Calidad_del_Aire_en_America_Latina.pdf
- Harari R. F. Harari F. Forastiere, & Foretieri. (2011). Quality of life in mental health services with a focus on psychiatric rehabilitation practice. *Ann Ist Super Sanità*, 47(4), 363–372. <https://doi.org/10.4415/ANN>
- Herrera, J., Rodríguez, S., Herrera, E., Rojas, J. F., Beita, V. H., & Solórzano, D. (2014). *Uso de muestreadores pasivos para la determinación de dióxido de nitrógeno en dos municipios del área metropolitana de Costa Rica en 2004-2013*. *Revista de Ciencias Ambientales*, 1(48), 20–29. <https://doi.org/10.15359/rca.48-2.2>
- Hsu, Y. M. (2013). *Trends in passively-measured ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide concentrations in the Athabasca Oil Sands Region of Alberta, Canada*. *Aerosol and Air Quality Research*, 13(5), 1448–1463. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.08.0224>

- Hua, H., Jiang, S., Sheng, H., Zhang, Y., Liu, X., Zhang, L., Yuan, Z., & Chen, T. (2019). *A high spatial-temporal resolution emission inventory of multi-type air pollutants for Wuxi city*. *Journal of Cleaner Production*, 229, 278–288. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.011>
- Lara, L. B. L. S., Artaxo, P., Martinelli, L. A., Victoria, R. L., Camargo, P. B., Krusche, A., Ayers, G. P., Ferraz, E. S. B., & Ballester, M. V. (2001). *Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil*. *Atmospheric Environment*, 35(29), 4937–4945. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00198-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00198-4)
- Luo, X., Pan, Y., Goulding, K., Zhang, L., Liu, X., & Zhang, F. (2016). *Spatial and seasonal variations of atmospheric sulfur concentrations and dry deposition at 16 rural and suburban sites in China*. *Atmospheric Environment*, 146, 79–89. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.07.038>
- Ministerio del Ambiente, Agua y Transición Ecológica (MATE), (2012). *Comunicado de prensa: emisión de gases en Refinería de Esmeraldas*. Consultado el 10 de septiembre de 2022.
- <https://www.ambiente.gob.ec/?s=refineria+de+esmeraldas>
- McDonnell, T. C., Reinds, G. J., Wamelink, G. W. W., Goedhart, P. W., Posch, M., Sullivan, T. J., & Clark, C. M. (2020). *Threshold effects of air pollution and climate change on understory plant communities at forested sites in the eastern United States*. *Environmental Pollution*, 262, 114351. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114351>
- Montenegro, I., & Moncayo, A. (2006). *Diseño y construcción de un prototipo de sistema para reducir la concentración de SO₂ de los gases de cola generados en el proceso de desulfurización del refinamiento de crudo en la refinería estatal de Esmeraldas*. Escuela Politécnica del Ejército.

- Murillo, D., Ortefa, I., Carrillo, J. D., Pardo, A., & Rendón, J. (2012). *A comparison of interpolation methods for creating noise maps in urban environments*. *Ingenierías USBmed*, 3(1), 62–68.
- Nazari, S., Shahhoseini, O., Sohrabi-Kashani, A., Davari, S., Sahabi, H., & Rezaeian, A. (2012). *SO₂ pollution of heavy oil-fired steam power plants in Iran*. *Energy Policy*, 43, 456–465. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2012.01.040>
- Nielsen, C. C., Amrhein, C. G., Shah, P. S., Stieb, D. M., & Osornio-Vargas, A. R. (2020). *Space-time hot spots of critically ill small for gestational age newborns and industrial air pollutants in major metropolitan areas of Canada*. *Environmental Research*, 186, 109472. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109472>
- Nilson & Greenfelt. (1988). *Critical Loads for sulphur and nitrogen Report from a workshop held at Skokloster, Sweden 19 - 24 march, 1988*. UN - ECE and the Nordic Council of Ministers
- Petroindustrial. (2003). Informe anual, 2013. *Procesos industriales: refinación*.
- Puente Cristian. (2012). *Analisis descriptivo del proceso de deshidratación de aire con tamices moleculares en la refinería estatal de Esmeraldas*. Universidad Tecnológica Equinoccial. <http://repositorio.ute.edu.ec/handle/123456789/6045>
- Quevedo, O., Cerón, J., Cerón, R., Calderón, M., Jaramillo, B., Inzhivotkina, Y., Revelo, W., Autónoma, U., Química, F. De, Colonia, C., Juárez, B., Carmen, C. P. C., Superior, E., Ciencias, F. De, Vida, D., Galindo, G., Vía, K., & Box, P. O. (2018). *Referential seasonality of critical loads of sulfur on *Rhizophora harrisonii* in the port of Guayaquil*. *Wseas*, 15, 24–34. <http://www.wseas.org/multimedia/journals/biology/2018/a085908-050.php>

- Ramírez L. Evangelina, & y Vivanco M. Sonia. (2007). Congreso Regional Químico Farmacéutico Biológico. *Análisis de parámetros meteorológicos utilizando el modelo de la rosa de los vientos*. <http://respyn2.uanl.mx/especiales/2007/ee-16-2007/index.html>
- Fomento Industrial Norma Mexicana Nmx-Aa-078-1982 *Análisis De Agua - Determinación De Zinc Analysis of Water - Determination of Zinc* (1981).
- Shikwambana, L., & Kganyago, M. (2020). *Trends in atmospheric pollutants from oil refinery processes: a case study over the United Arab Emirates*. *Remote Sensing Letters*, 11(6), 590–597. <https://doi.org/10.1080/2150704X.2020.1746856>
- Solórzano Plaza Hugo Arcenio. (2019). *Desarrollo de un sistema de sensores inalámbricos para monitorear los gases tóxicos emitidos por refinería de Esmeraldas, incorporados en un robot aéreo móvil*. In *Maestría en Telecomunicaciones Universidad Católica Santiago de Guayaquil*. <http://repositorio.ucsg.edu.ec/handle/3317/13204>
- Torres W. (2021) Primicias 07 de enero de 2021. *Gases y olor a azufre siguen saliendo de la maltrecha refinería de Esmeraldas*. Consultado el 19 de septiembre de 2022 : <https://www.primicias.ec/noticias/economia/gases-olor-azufre-siguen-saliendo-maltrecha-refineria-esmeraldas/>
- Villacís, B., & Carrillo, D. (2011). *Estadística Demográfica en el Ecuador: Diagnóstico y Propuestas*. In *INEC*. <https://doi.org/10.1038/ismej.2010.8>
- Williams, D. (2015). *Climate change influence on building lifecycle greenhouse gas emissions* (PARSONS BRINCKRHORFF UNIVERSITY OF SURREY & LTD. (eds.); PROQUEST 2, Vol. 1, Issue 2, pp. 54–67). <https://search.proquest>.

com/openview/5e4f0afec1b85e5c4e168510141969c1/1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750&diss=y

Zabihi, A., & Raazaitabar, M. R. (2016). *Decreasing emission factor of pollutants in an oil refinery by renovating the furnace design*. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 2(3), 299–310. <https://doi.org/10.7508/gjesm.2016.03.009>



Capítulo IV

La sombra de este árbol venerable
donde se quiebra y calma,
la furia de los vientos formidable
y cuya ancianidad inspira a mi alma
un respeto sagrado y misterioso;
cuyo tronco desnudo y escabroso
un buen asiento rústico me ofrece;
y que de hojosa majestad cubierto
es el único rey de este desierto,
que vastísimo en torno me rodea;
aquí mi alma desea
venir a meditar; de aquí mi Musa
desplegando sus alas vagarosas
por el aire sutil tenderá el vuelo.

El árbol (Extracto, José Joaquín Olmedo)

Análisis de los pigmentos fotosintéticos y proteínas del manglar del Estero Salado y el Puerto de Guayaquil

Quevedo Pinos Olga¹
Wilfrido Terán Verzola²
Fernanda Calderón Vega³

¹ PhD en Ciencias Ambientales, Bióloga. Docente e investigadora de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Guayaquil. E-mail. olga.quevedop@ug.edu.ec

¹ Magister en Ciencias de los Alimentos, Ingeniero Químico. Universidad de Guayaquil E-mail. wjteran@gmail.com

³ Ph.D. en Ciencias Agrarias, Forestales y Agroalimentarias, Máster en “Geomatica para la evaluación de los recursos naturales”. Máster en Agroecología. Docente e investigadora de la Facultad de Ciencias de la Vida, Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL). E-mail: mafercal@espol.edu.ec

Resumen

Los manglares se encuentran rodeados de zonas urbanas, cordones viales, alto tráfico vehicular, naviero, termoeléctricas e industrias, que son factores que inciden en la calidad de estos en la ciudad de Guayaquil; son parte del paisaje urbano y culturalmente la ciudad está ligada a ellos. Su presencia es histórica por la diversidad de beneficios que han brindado; actualmente están protegidos legalmente y gozan de la categoría de áreas naturales protegidas dentro de la ciudad. Este estudio se realizó de abril 2018 a mayo 2019; el Estero Salado con sus parques lineales, y la Isla Santay fueron considerados como el control o la referencia, los sectores más afectados son la isla Trinitaria y otros sitios con presencia de las especies en estudio. El objetivo fue relacionar la calidad de los manglares entre sitios de estudio, y analizar las respuestas de los pigmentos fotosintéticos en las estaciones seca y lluviosa, así como la incidencia de las actividades antrópicas clasificadas como uso de suelo. Se extrajeron los pigmentos fotosintéticos y proteínas de 2300 hojas, mediante el método de la acetona al 80% y el método de Bradford y se leyeron por espectrofotometría con niveles de absorbancia de 470, 646, 663, y 595 nm respectivamente. Para el análisis estadístico se empleó ANOVA simple de una vía ($p \leq 0.05$). Las concentraciones de clorofila *a* y *b* en *R. harrisonii* fueron inferiores a 1.0 – 1.2 ug/ml, mientras que para *A. germinans* son superiores. En las dos especies la mediana se sitúa en valores de 40 – 42 ug/ml de proteínas y los rangos de concentración son superiores con relación *A. germinans* cuya mediana está entre rangos de 40 – 60 ug/ml, valores atípicos son predominantes en ésta última especie.

PALABRAS CLAVES: manglar, clorofila, absorbancia, proteína, espectrofotómetro

Introducción

La valoración sobre la calidad de vida de los manglares que rodean a la ciudad de Guayaquil, se analiza desde el intercambio atmosférico que ocurre entre la interfaz agua-atmósfera; la lluvia ácida está presente por las emanaciones de gases primarios que regresan transformados en gases secundarios, entre esos, como objeto de estudio, se cita al azufre con su diversidad de presentaciones, sea como ion sulfato, tiol o gas sulfhídrico (SH_2), y por sus múltiples combinaciones orgánicas como mercaptanos, que son el producto final de la degradación de la materia orgánica, que los receipta el estero.

Los manglares de la ciudad de Guayaquil presentan afectaciones por los desagües clandestinos que se vierten directamente en el sustrato de este ecosistema; la polución que receiptan, como el material particulado proveniente de la actividad naviera; por las bombas de las empresas acuícolas y las termoeléctricas que se hallan en sus inmediaciones; el arrastre de las partículas ultrafinas de SO_2 que se combinan con la humedad atmosférica en forma de partículas de agua suspendidas, las que inciden directamente en la flora; o por la lluvia ácida que aporta con los procesos de eutrofización de estos cuerpos de agua.

El uso del espacio urbano para recreación en las inmediaciones del Estero Salado de Guayaquil ha influido en la distribución ecológica de *R. harrisonii* y *A. germinans*, impidiendo que estos ocupen los sustratos blandos consolidados, y reciban diversas concentraciones de salinidad (Schaeffer-Novelli *et al.*, 1990 y Quevedo *et al.*, 2022); en sitios donde el cemento y la compactación del suelo están presentes, estos comienzan a presentar deterioro en sus fustes, ya sea por invasión de hongos o termitas, hojas parasitadas, con presencia de nódulos, necrosis, clorosis o sucias de hollín (Astudillo & Proaño, 2014).

Las formaciones vegetales son afectadas según FAO (2015), no solo por el avance de la frontera agrícola y urbana, sino porque las zonas

limítrofes entre los ecosistemas urbanos, agropecuarios o industriales aportan con polución atmosférica (Lloyds Register, 2010) que los afectan directamente (Reese, 2010). Una evidencia de ello es el color de la vegetación, que de la diversidad de tonalidades del verde se convierte en amarillo por la clorosis, además del color negro por la acumulación del hollín, influyendo directamente en la calidad de vida de estas formaciones vegetales (Pardos, 2006).

Los manglares en el Ecuador son elementos naturales que cumplen funciones básicas relacionadas directamente con el equilibrio de la naturaleza y para quienes han desarrollado dependencia para su subsistencia (Coello *et al.*, 2008). Económicamente los manglares ligan al Ecuador con su desarrollo económico por las pesquerías, la producción acuícola, el tránsito naviero nacional e internacional, la distracción y la conservación a través de las áreas naturales protegidas, como elementos de salvaguardia para las futuras generaciones (Kuenzer *et al.*, 2011).

Diversidad de estudios sobre las concentraciones de los pigmentos fotosintéticos y proteínas, han sido reportados por Basak & Das (1996), Das *et al.* (2002), Peng *et al.* (2015), y Quevedo *et al.* (2018), quienes han demostrado cómo estos fluctúan, ya sea por parámetros climáticos, o por estrés provocado debido a factores antrópicos; además se ha publicado sobre análisis de metales pesados en *A. germinans*, lo cual se manifiesta como una expresión génica a la mayor exposición a los metales pesados; según González-Mendoza *et al.* (2007) esto es un mecanismo de tolerancia a procesos de toxicidad.

El stress por factores bióticos o abióticos puede dar como resultado disminución en la tasa fotosintética, aumento de la respiración, caída en la síntesis de metabolitos, un incremento en la degradación de proteínas y ser más susceptible a enfermedades (Peñaranda, 2017). La más abundante forma de clorofila en plantas es la clorofila *a* (Clo *a*), que está presente en los centros de reacción y en los cuerpos de cosecha de luz de todos los organismos capaces de realizar la fotosíntesis con oxígeno (Chen, 2014).

Los problemas de basura y descargas clandestinas afectan al Estero Salado (Pernía,2019), la presencia de metales pesados como el mercurio total (T Hg), con valores de 1,20-2,76 mg kg⁻¹ dw, superiores a la norma ecuatoriana (0,1 mg kg⁻¹ dw), fueron reportados por Calle *et al.* (2018). Lo favorable es que las políticas relativas a la tala para comercio disminuyeron y son manejadas a través de la figura de concesión de manglar (Coello *et al.*, 2008), para aquellos usuarios que dependen de los recursos cangrejos y conchas.

González *et al.*(2014) demostró que un mayor contenido de carotenoides se observó en *L. racemosa* en ambas estaciones. Los carotenoides juegan un papel importante en las plantas, ya que actúan como pigmento antena, mejorando la recepción de energía luminosa para los centros de reacción y para proteger la clorofila contra daños fotooxidativos.

Respecto al uso del suelo, las zonas de estudio se encuentran rodeadas por alta actividad vehicular; Cabañas (2014) reportó que *A. germinans* acumuló en las raíces rangos de Pb entre 2,2 a 43 µg/g, hasta 6,8 a 152.3 µg/g, así como *R. mangle* entre 4,5 a 42 µg/g hasta 3,7 a 117,1 µg/g, en treinta días de experimentación, lo que en condiciones naturales varía por las corrientes y las mareas, demostrando que el plomo no influye de manera negativa en *A. germinans*, más bien hubo una correlación positiva, indicando que a mayor concentración de plomo en la hoja mayor producción de Clo *a*, debido al mecanismo de tolerancia de estas plantas, en cambio en *R. mangle* hubo una disminución de Clo *a* cuando fue mayor la concentración de Pb en las hojas.

Se pretende demostrar que las concentraciones de los pigmentos fotosintéticos y proteínas en las dos especies de manglar dentro de la ciudad, varían entre el control (áreas naturales protegidas) y las áreas urbanas como los parques lineales a lo largo del Estero Salado de Guayaquil. Por primera vez se reportan las condiciones eco-fisiológicas en las zonas de ecosistemas de manglar urbanizadas en la ciudad de Guayaquil donde predominan, y se relacionaron con el uso del suelo y

la temporalidad; estos datos se analizaron utilizando ANOVA simple de una vía.

El presente estudio se concentra en dos especies de manglar, *R. harrisonii* (Leechm, 1918) y *A. germinans* (L) (Linneo, 1764), consideradas emblemáticas para la ciudad, ya que su presencia está estrechamente vinculada con la cultura alimenticia, la producción acuícola, con los asentamientos poblacionales, el desarrollo de áreas recreacionales, tres áreas naturales protegidas y la protección de las cinco especies de manglar existentes en el Golfo de Guayaquil (Jiménez, 2014).

Materiales y métodos

Las hojas de *A. germinans* y *R. harrisonii*, fueron colectadas aleatoriamente en las zonas de manglar de la ciudad (Figura 1), ubicadas en las áreas naturales protegidas: Estero Salado (Ministerio de Ambiente del Ecuador, 2010) y la Isla Santay (Ministerio del Ambiente de Ecuador, 2011); a partir de esto se segmentaron los puntos de muestreo entre 7 y 11 sitios, por la presencia/ausencia de las dos especies de manglar, los mismos que están rodeados de avenidas, industrias, termoeléctricas, puertos navieros, envasadoras de gas, transporte de oleoductos y población urbana y rural.

La Isla Santay fue considerada como control o testigo, por estar menos expuesta a las actividades antrópicas, es considerada uno de los sitios mejor conservados del Golfo de Guayaquil en el delta del río Guayas, con cinco especies de manglar como *Rhizophora harrisonii*, *Rhizophora mangle*, *Avicennia germinans*, *Laguncularia racemosa* y *Conocarpus erectus* (Figura 1).

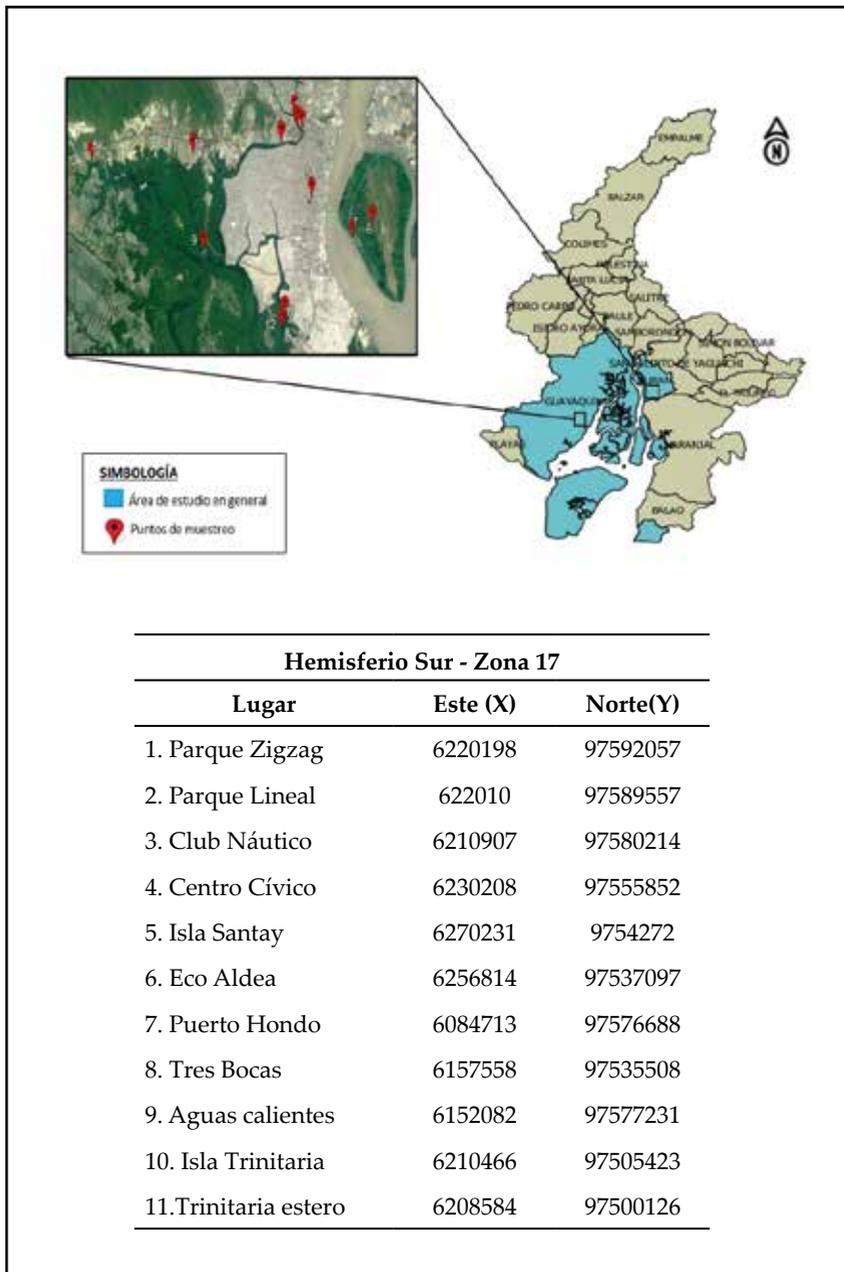


Figura 1: Área de estudio en la ciudad de Guayaquil.

Se colectaron un total de 2300 hojas de *R. harrisonii* y *A. germinans*, desde abril de 2018-mayo de 2019, en la época seca y lluviosa, a lo largo de transectos de 100 x 0,50 m en cada uno de los sitios identificados en el estudio, colectándose 10 hojas en marea alta con una embarcación, y a pie en las zonas más intervenidas; se las llamó “hojas de sol” por ser las más expuestas en las copas de los árboles.

Las hojas fueron colocadas en fundas plásticas, selladas y rotuladas con el número del sitio, fecha de recolección y especie de mangle del cual se toma la muestra, se preservan en refrigeración a 18°C en un contenedor térmico hasta su arribo al laboratorio.

Pretratamiento

Las hojas fueron lavadas con agua destilada, para la obtención de datos ésta se divide en dos secciones “A” (parte superior - ápice) para la determinación de proteínas solubles y la parte inferior “B” para la clorofila (Figura 2).

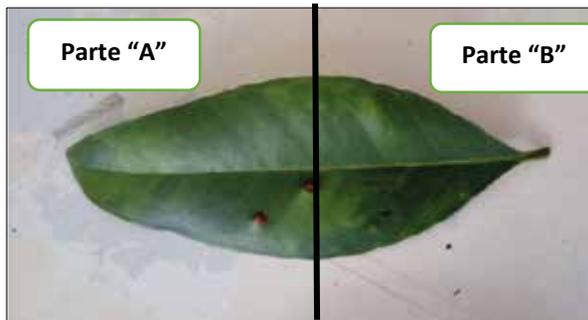


Figura 2: División en partes para estudio de la muestra

Determinación de Clorofila

Para la cuantificación de clorofila se utilizó el método de acetona al 80% para la extracción de los pigmentos fotosintéticos (Lichtenthaler, 1987) se pesó 0.1 g de la hoja, que previamente se ha cortado en pe-

queños pedazos, se tritura con 10 ml de acetona usando un mortero y pistilo para la extracción de la clorofila, una vez triturada se vierte en tubos de ensayos de vidrio con capacidad de 10 ml y se los deja reaccionar por dos minutos a oscuras. Pasado el tiempo de reposo se centrifuga la muestra triturada a 3000 rpm por 15 minutos.

Para la lectura en el espectrofotómetro en un tubo de ensayo se agregan 4 ml de acetona al 80% y se mezclan con 0,4 ml de la muestra ya centrifugada, se agita sin dejar burbujas y se procede a la lectura con las siguientes absorbancias: 470 nm, 646 nm y 663 nm, utilizando la misma acetona al 80% como el blanco en las lecturas y se aplican las siguientes fórmulas de Lichtenthaler (1987) a partir de los datos obtenidos:

Clorofila *a*

Ecuación:

$$Ch_a = (12.25 * A_{663}) - (2.79 * A_{646})$$

Clorofila *b*

Ecuación:

$$Ch_b = (21.50 * A_{646}) - (5.10 * A_{663})$$

Clorofila *a+b*

Ecuación:

$$Ch_{a+b} = (7.15 * A_{663}) + (18.71 * A_{664})$$

Carotenoides

Ecuación:

$$C_{x+c} = \frac{(1000 * A_{470}) - (1.82 * Ch_a) - (85.02 * Ch_B)}{198}$$

Curva de Calibración para proteínas

La curva de calibración se calculó a partir de una solución estándar de suero bovino con una concentración de 1 mg/ml: en 10 ml de agua destilada se disolvieron 10 mg de dicho suero. Una vez preparada esta solución patrón se prepararon las soluciones para la lectura con las siguientes concentraciones en partes por millón (ppm), donde se obtuvieron seis datos estándares, los cuales se leen por espectrofotometría de luz a 595 nm (Tabla 1):

Tabla 1: Patrón para Curva de Calibración

Agua destilada (ml)	Solución patrón ASB (ml)
9.9	0.1
9.8	0.2
9.6	0.4
9.4	0.6
9.2	0.8
9	1

Extracción de proteínas solubles

Para la cuantificación de proteínas solubles se utilizó el método de Bradford (1976). Se pesan 0,1 g del material a analizar, una vez pesado se tritura con 3 ml de solución buffer fosfato de potasio en un mortero de pistilo; la muestra triturada se vierte en tubos de ensayos de vidrio con capacidad de 10 ml, se agregó 1 ml de solución de ácido tricloroacético al 10% de concentración para precipitar la proteína, y se lo guarda en reposo durante la noche en refrigeración.

Pasado el tiempo de reposo se centrifugan las muestras a 4000 rpm durante 15 minutos, se les agrega 1 ml de disolución de hidróxido de sodio 1N y se dejan en reposo durante 2 horas. En ese lapso se prepara la solución Bradford que consiste en 67 ml de agua destilada con 15 ml

de Bradford, de ésta se agregan 2 ml en las cubetas para la lectura en el espectrofotómetro. Pasadas las dos horas de reposo de las muestras, con el hidróxido de sodio 1N, se agrega 0.1 ml del sobrenadante en las cubetas con la solución de Bradford, se deja en reposo por 2 minutos y se procede con la lectura en el espectrofotómetro 4802 UV/VIS DOBLE BEAM a 595 nm, utilizando agua destilada como blanco.

Los datos obtenidos en la lectura de espectrofotometría son aplicados en la ecuación de la recta del suero bovino para obtener la concentración de proteínas solubles:

Ecuación de la Recta de Suero Bovino

Curva	Fórmula	A	B	R ²
Concentración	$Y=A*X+B$	0.0054	0.0007	0.9237

Diseño estadístico

Cada dato colectado consistió en diez repeticiones, en un diseño de bloque aleatorizado para Clo *a*, Clo *b*, Carotenoides y Proteínas; las comparaciones estadísticas fueron hechas para las épocas seca y lluviosa, y entre sitios de colecta por uso de suelo.

Para demostrar la robustez de los datos estos fueron examinados por el análisis de la varianza de una vía (ANOVA), las diferencias significativas entre sitios de muestreo, la estacionalidad y por uso de suelo, para un total de ocho columnas con 8320 datos, validados con el test de Kruskal, & Wallis (1987), con un nivel de confianza del 95% ($p \leq 0,05$) mediante el software Statgraphic CENTURION XVI.

El análisis de conglomerados se utilizó para validar qué semejanzas existen entre los grupos de muestreos categorizados por uso de suelo, bajo el planteamiento hipotético de qué tan cercanas son las concentraciones medias agrupadas por especie estudiada.

Resultados

Los 11 sitios muestreados se categorizaron de acuerdo con las actividades antrópicas como tránsito vehicular, tránsito naviero, termoeléctricas, población urbana y área natural protegida; esta última comprende dos sitios: La Isla Santay y el Estero Salado (Tabla 2). El Estero Salado mantiene ramales que se adentran en la ciudad, los que se transformaron en zonas de esparcimiento como los parques lineales, porque al pie de los manglares se construyeron caminerías con diversas dimensiones que son el límite entre el espejo de agua del estero y el salitre, que ahora está relleno como tierra firme. Es en estos sitios donde el manglar parecería querer recuperar el espacio natural perdido con sus raíces, o regresar al fango del estero, lugar donde no hay espacio.

Tabla 2: Distribución de *R. harrisonii* y *A. germinans* en el área de estudio, agrupados por influencia de factores antrópicos.

	Segmentación	Categorías Área Natural protegida	Limitan con	<i>Rhizophora harrisonii</i> Lechman	<i>Avicennia germinans</i>
Sitio 1	Parque Lineal		Principales vías vehiculares, urbe, y tránsito naviero menor.	x	x
	Puente Zig - Zag			x	x
	Club Náutico			x	x
Sitio 2	Isla Santay Eco Aldea	Isla Estuarina	Tránsito naviero mayor.	x x	x x
	Pto Hondo		Principal tránsito naviero del país,	x	x
Sitio 3	3 Bocas, Emp. Púb. Petro	Estero Salado de Guayaquil	principal circuito vehicular,	x	
	Aguas Calientes		termoeléctricas, y urbe.	x	x
Sitio 4	Isla Trinitaria (estero)	Estero Salado de Guayaquil	Principal tránsito naviero del país, principal circuito vehicular,	x	
	Isla Trinitaria afuera		termoelectricas, y urbe.	x	
	Centro Cívico	Área recreacional	principales vías vehiculares, y urbe.	x	

Se categorizaron cuatro sitios que comprenden subsitios, agrupados por características como: estar muy cercanos entre sí; la presencia/ausencia de las dos especies en estudio; condiciones ecológicas similares; y ser parte del patrimonio natural de áreas protegidas del Ministerio del Ambiente del Ecuador (Tabla 3).

Tabla 3: *Media anual porcentual de las concentraciones de pigmentos fotosintéticos de R. harrisonii y A. Germinans durante las épocas seca y lluviosa.*

Sitios	Clo a	Clo b	Carot	Prote	Clo a	Clo b	Carot	Prote
	Seco/lluvia				Seco/lluvia			
1	9,8	18,9	7,64	10,23	15,15	16,86	16,09	15,96
	11,4	6,3	12,00	9,63	11,16	9,81	13,37	13,95
2	13,0	10,8	34,12	10,31	15,66	20,34	16,05	16,4
	3,4	9,2	8,03	10,02	13,51	12,93	13,23	16,19
3	9,3	10,0	7,22	10,20	15,07	14,47	15,75	18,72
	10,5	10,9	9,53	10,17	15,85	13,26	17,53	18,38
4	7,1	13,0	4,12	11,31				
	9,1	9,8	9,33	11,18				
5	7,1	4,8	5,86	7,01	12,37	9,76	12,05	11,27
	10,6	12,7	12,02	9,08	15,78	11,38	15,34	12,65
6	6,9	4,4	5,44	6,00	13,22	10,57	11,46	9,71
	9,2	12,6	5,70	8,52	16,87	18,56	17,19	12,98
7	11,2	11,0	8,35	9,19	14,28	13,12	13,78	13,27
	12,4	6,8	10,75	7,89	13,3	15,97	11,59	13,63
8	7,9	6,2	7,16	10,40				
	8,5	9,7	8,05	9,82				
9	8,7	7,9	6,70	9,82	14,25	14,90	14,82	14,68
	7,9	8,5	5,70	9,17	13,53	18,09	11,75	12,22
10	10,5	6,2	6,67	7,45				
	5,4	4,2	6,26	6,22				
11	8,3	6,9	6,72	8,09				
	11,5	9,3	12,62	8,29				

1. Parque Zigzag, 2. Parque Lineal, 3. Club Náutico, 4. Centro Cívico, 5. Isla Santay, 6. Ecoaldea, 7. Puerto Hondo, 8. Tres Bocas, 9. Aguas Calientes, 10. Isla Trinitaria, y 11. Trinitaria Estero.

Temporalidad

Durante la época seca, en ocho sitios de estudio para *R. harrisonii*, la Clo *a* disminuye sus concentraciones y en la época lluviosa éstas aumentan, y Clo *b* disminuye. Respecto al sitio Estero Salado (Sitios: 1, 2, y 3) el comportamiento de la Clo *a* y Clo *b* es el mismo. En siete sitios la Clo *b* presenta más altas las concentraciones porcentuales durante la época lluviosa en relación con la Clo *a* (Tabla 3).

Las concentraciones anuales de los pigmentos fotosintéticos y de las proteínas varían significativamente sus medianas en la comparación de los doce meses de estudio, y el *p value* en las dos especies es significativamente inferior a 0,05, es decir son heterogéneas entre sitios, así como diferentes entre especies (Figura 3).

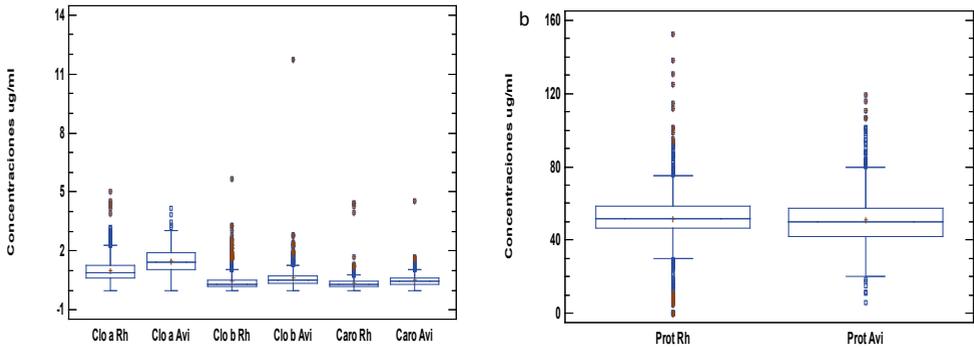


Figura 3: Comparación de las concentraciones totales (a) de pigmentos fotosintéticos y de (b) proteínas en *R. harrisonii* y *A. germinans*.

Las concentraciones medias para *R. harrisonii*, las clorofilas *a*, *b*, y carotenoides tienen concentraciones inferiores a 1.0-1.2 µg/ml respectivamente, mientras que para *A. germinans* son superiores.

En las dos especies, *R. harrisonii* y *A. germinans*, las proteínas anualmente tienen una diferencia estadísticamente significativa, inferior al *p value* 0,05; la mediana se sitúa en valores de 40-42 µg/ml de proteínas y los rangos de concentración son superiores en relación a *A. germi-*

nans, cuya mediana está entre rangos de 40-60 $\mu\text{g/ml}$. Valores atípicos son predominantes en esta última especie (Figura 3).

Uso de suelo

El análisis de conglomerado por “uso de suelo” agrupa a los carotenoides y la clorofila “a”, y son las más cercanas en el sitio 1 y 4 para *R. harrisonii* y *A. germinans*; la Clorofila “b” y las proteínas se presentan como semejantes entre las dos especies en estudio en el sitio 2 y 3 (Figura 4).

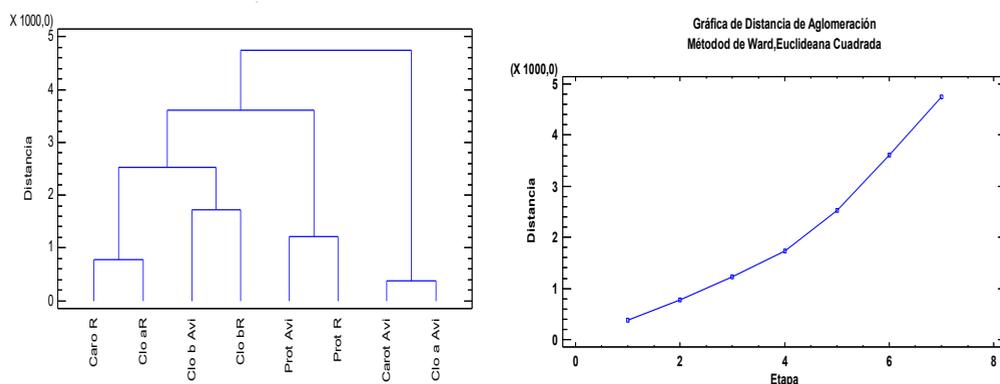


Figura 4: Análisis de conglomerados para los pigmentos fotosintéticos y proteínas por uso de suelo.

Las concentraciones de proteínas se presentan más altas en las dos especies de manglar en los sitios agrupados como “1” por su uso de suelo, esto corresponde al parque lineal del Estero Salado de Guayaquil; al ser relacionadas con el control “2” su mediana es más baja para *A. germinans*, sitio que está influido por su alta incidencia vehicular, compactación del suelo y afectación de parásitos y hongos en las hojas, observados en campo (Figura 5).

Valoración ambiental del azufre en los puertos de Guayaquil y Esmeraldas

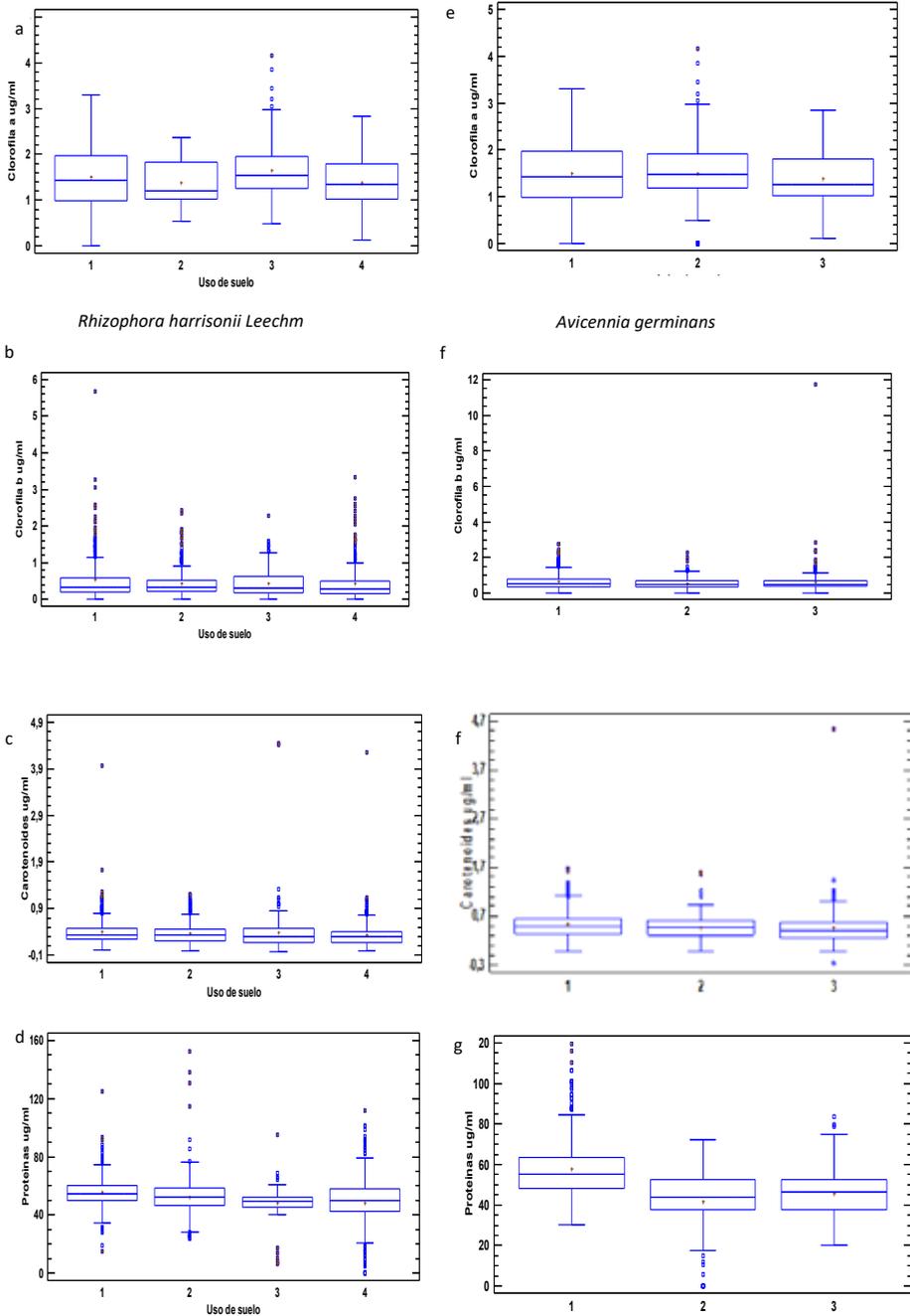


Figura 5: Concentraciones de clorofila a, b, y carotenoides por uso de suelo (1: Parque Lineal, Puente Zig – Zag y Club Náutico; 2: control (Isla Santay - Ecoaldea), 3: Pto. Hondo, 3 Bocas, Aguas Calientes; 4: Isla Trinitaria, Centro Cívico; en *R. harrisonii* (a, b, c, d) y *A. germinans* (e, f, g, h).

En *R. harrisonii* hay diferencias de Clo "a" entre sitios categorizados por uso de suelo, correspondiendo al sitio 3 las mayores concentraciones. En el caso de *A. germinans*, la Clo "a" se expresa con concentraciones similares. Las concentraciones de Clo "b" y carotenoides son similares entre los sitios categorizados por uso de suelo. Los rangos de las concentraciones de proteínas de *A. germinans* fluctúan entre 58-60 µg/ml, y son similares en sitios categorizados por uso de suelo, a diferencia de *R. harrisonii* que presenta una homogeneidad entre estos, presentándose la mayor concentración en el sitio 1, denominado Parque lineal del Estero Salado de Guayaquil.

La clorofila *a* y *b* en *R. harrisonii* durante la época lluviosa: abril (1), mayo (2) y junio (3), tienen concentraciones elevadas y en la medida que la época seca avanza, éstas comienzan a descender hasta el inicio de la época lluviosa; en enero (10), febrero (11) y marzo (12), comienza el ascenso de sus concentraciones. En *A. germinans* no se puede visualizar un patrón que demuestre una marcada disminución de la clorofila *a* en la época seca. La tendencia de las proteínas es de incremento de sus concentraciones desde la época lluviosa hasta la época seca (Figura 6).

En el caso de los pigmentos fotosintéticos de *R. harrisonii* y *A. germinans*, las concentraciones anuales varían entre las dos especies; se presentan diferencias estadísticamente significativas respecto a las concentraciones de clorofila *a*, *b* y carotenoides. La Clo *a* se presenta siempre más alta en las dos especies en relación a la Clo *b* y carotenoides (Figura 6).

Valoración ambiental del azufre en los puertos de Guayaquil y Esmeraldas

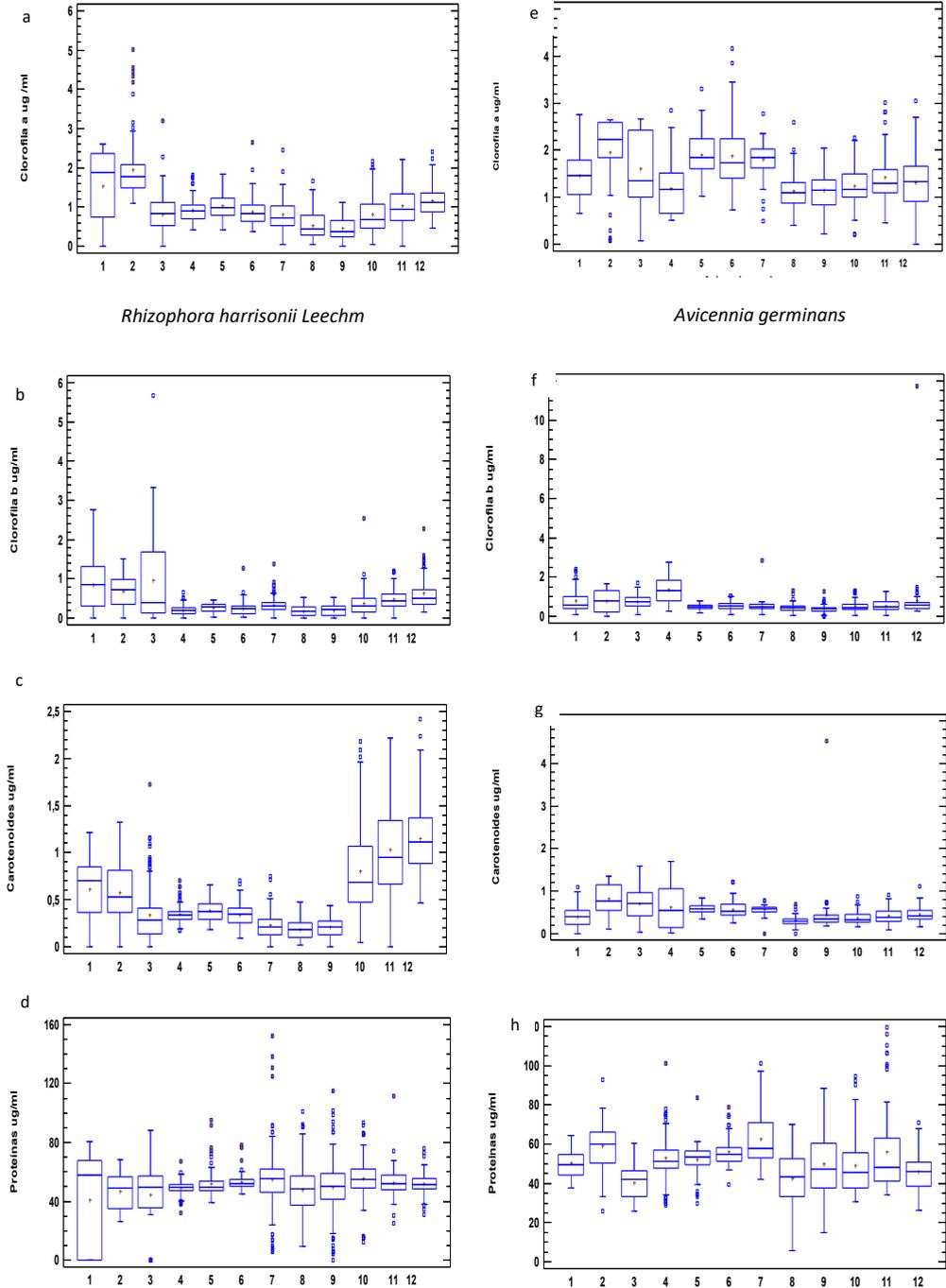


Figura 6: Concentraciones anuales de los pigmentos fotosintéticos y proteínas en *R. harrisonii* (a, b, c, d) y *A. germinans* (e, f, g, h), (1, 2, 3, 10, 11, 12: época lluviosa; 4, 5, 6, 7, 8, 9: época seca).

Discusión

Peng *et al.* (2015) describe que las reducciones de clorofila fueron observadas en las tres especies de manglar estudiadas en Asia, como respuesta al stress por enfriamiento y a la eficiencia de los antioxidantes y mecanismos de resistencia al frío; en relación con *A. germinans* y *R. harrisonii*, las clorofilas se presentaron bajas durante la época lluviosa, pero la que mantuvo las concentraciones más altas de las dos especies fue *A. germinans* en los pigmentos fotosintéticos, incluidas las proteínas.

La clorofila *a* en *R. harrisonii* en la época lluviosa aumenta porque la salinidad del Estero Salado disminuye, lo que coincide con Oswin & Kathiresan (1994) y González *et al* (2014). Calle *et al* (2018) reportaron la desviación estándar de la salinidad del Estero Salado en la época lluviosa, con valores de $3,03 \pm 1,86$, para el sitio 1, y $10,37 \pm 1,27$ para los sitios 3 y 4; las concentraciones de clorofila *a* se mantienen altas con relación al sitio 2, en la época seca la salinidad es alta y las concentraciones de clorofila *a* y *b* bajan.

A. germinans no logra demostrar patrones durante la estacionalidad con respecto a clorofila *a*, pero para clorofila *b* y carotenoides sus concentraciones se presentan homogéneas durante toda la época seca, con tendencia a incrementarse en la época lluviosa. Oswin & Kathiresan (1994) han encontrado que los niveles de clorofila en los manglares y los niveles de carotenoides en general son altos durante el verano, mientras que en el invierno son bajos en la India.

Falqueto *et al.* (2008), señalan que no hay diferencias significativas para los contenidos de clorofila entre especies y entre las estaciones. De acuerdo con el uso del suelo, las zonas más afectadas en el estudio por la compactación de este, son el sitio 1, los sitios 3 y 4 por la calidad del aire ambiente, pero en el sitio 2, el control, los valores de las clorofilas son más bajos con relación a los tres sitios. La clorofila *a* es abundante en todas las plantas, está presente en los centros de reacción y en

los cuerpos de cosecha de luz de todos los organismos que fotoxidan (Croce & van Amerongen, 2014).

Cabañas (2014) señala que la *Clo b* disminuyó en *A. germinans* a mayor concentración de Pb, siendo *R. mangle* la más afectada, presentando amarillamiento en las hojas como resultado del stress causado. En el presente estudio la disminución de *Clo b* en *A. germinans* puede estar relacionado con las condiciones del sustrato en el Estero Salado de Guayaquil, que tiene aportes clandestinos de actividades navieras e industriales.

Cabañas (2014) también indica que la producción se incrementa en presencia de metales como Pb, Cu y Hg, pero en la medida que estos aumentan, los carotenoides disminuyen en las tres especies de manglar estudiadas; las concentraciones de carotenoides difieren significativamente en *R. harrisonii* y *A. germinans*, y pueden ser un reflejo de la calidad del sustrato en el Estero, en comparación con la marcada diferencia existente con la zona de control (sitio 2); estudios realizados por Quevedo *et al.* (2018), en el estuario interior del Golfo de Guayaquil, encontraron diferencias significativas de los carotenoides entre la zona de control en la Isla Chupador Chico del estuario interior del Golfo de Guayaquil y la Isla Trinitaria, con valores de 2,78 µg/ml y 5,96 µg/ml respectivamente.

Fernández-Cadena *et al.* (2014) reportaron 17 elementos tóxicos -como metales pesados- en el sedimento del manglar del Estero Salado en Guayaquil; Calle *et al.* (2018), destacan que las diferencias significativas temporales y entre sitios en el Estero Salado de Guayaquil reflejaron altas concentraciones de mercurio total en el sedimento. Las bajas concentraciones de carotenoides para las especies de *R. harrisonii* y *A. germinans* están relacionados con las condiciones del sustrato; hay diferencias entre épocas seca y lluviosa, sus concentraciones son más altas en *A. germinans*, pero las dos especies no difieren respecto al uso del suelo.

Las concentraciones de proteínas, de 58,0-60,0 $\mu\text{g/ml}$, encontradas en *R. harrisonii*, son similares a lo encontrado en el 2018 por Quevedo y otros, quienes reportaron estos niveles para la Isla Trinitaria, considerada como uno de los sitios más afectados, lo cual se comparó con el control, que mantuvo concentraciones más conservadoras tanto para la época seca, entre 42,5-60,0 $\mu\text{g/ml}$, y para la lluviosa, de 53,0 $\mu\text{g/l}$ y 89,0 $\mu\text{g/ml}$ en el control e Isla Trinitaria respectivamente, valores últimos que ahora pueden ser usados como referencia.

Conclusiones

La categorización de los sitios de estudio para el análisis de las concentraciones de los pigmentos de acuerdo con el “uso de suelo”, demostró que en los manglares de la Isla Santay sus pigmentos fotosintéticos se presentan en concentraciones más bajas, con valores de Clo *a* de 1,5 $\mu\text{g/ml}$; Clo *b* 0,50 $\mu\text{g/ml}$; carotenoides 0,50 $\mu\text{g/ml}$; y proteínas 55,0 $\mu\text{g/ml}$ en relación al Estero Salado de Guayaquil, lo que puede estar relacionado con los niveles de conservación, que varían entre las dos áreas naturales protegidas.

El análisis de conglomerado demostró que los pigmentos fotosintéticos están agrupados por semejanzas de sus concentraciones de carotenoides y de clorofila “*a*” presentes en las especies en estudio, y la similitud entre la clorofila “*b*” y las proteínas entre dichas especies.

Las concentraciones de los pigmentos fotosintéticos y las proteínas son diferentes en las épocas seca y lluviosa, en *R. harrisonii* responde a patrones, pero en *A. germinans* las proteínas y la Clo *a* suben y bajan indistintamente, lo que no ocurre con la Clo *b* y carotenoides; sus medianas presentan valores inferiores a 1,0 $\mu\text{g/ml}$. En época lluviosa y seca los promedios pluviométricos fueron de 279,72 y 10,96 L/m^2 , respectivamente, acompañados de vientos con velocidades promedios de 27,2 y 25,6 m/s en las épocas antes señaladas.

Las altas concentraciones de los pigmentos fotosintéticos y las proteínas en *A. germinans* se atribuyen a los sitios donde se encuentra, ya que coincide con la mayor actividad antropogénica y la red vehicular que los rodea, estos pueden estar siendo afectados por las emisiones vehiculares; en campo se observó que las hojas mantienen una gruesa capa de hollín sobre ellas; que a los esteros se siguen vertiendo aguas contaminadas, que existe compactación del suelo, y además las dos especies presentan afectaciones a los fustes por termitas y hongos, y en las hojas nódulos parasitarios.

El estadístico para el análisis de “uso de suelo” demuestra que el valor -P es menor que 0,05, por lo que existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas, con un nivel del 95,0 % de confianza.

Referencias

- Astudillo, F., Proaño, F., Y, P. J., & Segundo, C. 2014. Primer producto In Ecobiotec (Ed.), *Determinación de suelos con potencial de reforestación de manglar por debajo de la línea de influencia de costa escala 1:50.000* (p. 48).
- Basak, U., & Das, A. B. 1996. *Chlorophylls, Carotenoids, Proteins and Secondary Metabolites in Leaves of 14 Species of Mangrove*. January 2015.
- Bradford, M. M. 1976. *A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding*. *Analytical Biochemistry*, 72(1), 248–254. <https://doi.org/>
[https://doi.org/10.1016/0003-2697\(76\)90527-3](https://doi.org/10.1016/0003-2697(76)90527-3)
- Cabañas Mendoza M. 2014. *Efectos fisiológicos, morfológicos y bioquímicos de la exposición al plomo en las especies Avicennia germinans, Laguncularia racemosa y Rhizophora mangle*. In Tesis de Maestro en Ciencias. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

- Calle, P., Monserrate, L., Medina, F., Calle Delgado, M., Tirapé, A., Montiel, M., Ruiz Barzola, O., Cadena, O. A., Dominguez, G. A., & Alava, J. J. 2018b. *Mercury assessment, macrobenthos diversity and environmental quality conditions in the Salado Estuary (Gulf of Guayaquil, Ecuador) impacted by anthropogenic influences*. *Marine Pollution Bulletin*, 136(March), 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.018>
- Chen, M. 2014. *Chlorophyll modifications and their spectral extension in oxygenic photosynthesis*. *Annual Review of Biochemistry*, 83, 317–340. <https://doi.org/10.1146/annurev-biochem-072711-162943>
- Coello, S; Vinueza, D; Alemán, R. 2008. *Evaluación del desempeño de los acuerdos de uso sustentable y custodia de manglar de la zona costera del Ecuador*. MAE, 1–55.
- Coello. S. D. Vinueza & R. Aleman. 2008. *Evaluación del desempeño de los acuerdos de uso sustentable y custodia de manglar de la zona costera del Ecuador* (PRODERENA Y CONSERVACION INTERNACIONAL (ed.); p. 52pp. +4 Fig +17 Tablas + 5 Apéndice + 29 mapas.). Unión Mundial para la Conservación de la Naturaleza.
- Croce, R., & van Amerongen, H. 2014. *Natural strategies for photosynthetic light harvesting*. *Nature Chemical Biology*, 10(7), 492–501. <https://doi.org/10.1038/nchembio.1555>
- Das, B., Parida, A., Basak, C., & Das, P. 2002. *Studies on pigments, proteins and photosynthetic rates in some mangroves and mangrove associates from Bhitarkanika , Orissa*. 415–422. <https://doi.org/10.1007/s00227-002-0847-0>
- Falqueto, A. R., Silva, D. M., & Fontes, R. V. 2008. *Photosynthetic performance of mangroves *Rhizophora mangle* and *Laguncularia racemosa* under field conditions*. *Revista Arvore*, 32(3), 577–582. <https://doi.org/10.1590/S0100-67622008000300018>

- FAO. 2015. *Global Forest Resources Assessment 2015*. In FAO Forestry. <https://doi.org/10.1002/2014GB005021>
- Fernández-Cadena, J. C., Andrade, S., Silva-Coello, C. L., & De la Iglesia, R. 2014. *Heavy metal concentration in mangrove surface sediments from the north-west coast of South America*. *Marine Pollution Bulletin*, 82(1–2), 221–226. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.016>
- Gonzalez-Mendoza, D., Moreno, A. Q., & Zapata-Perez, O. 2007. *Coordinated responses of phytochelatin synthase and metallothionein genes in black mangrove, Avicennia germinans, exposed to cadmium and copper*. *Aquatic Toxicology*, 83(4), 306–314. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2007.05.005>
- González, A. Henry Briceño, José Chirinos, R. B., & Villarreal, Á. 2014. *Variación de la concentración de clorofila a, b, clorofila total y tasa de fotosíntesis en Avicennia germinans en el manglar de Punta de Palmas, municipio Miranda, Estado Zulia, Venezuela*. *Revista de Investigaciones Científicas*, 5, 67–82.
- Jimenez Roberto. 2014. *Acta Oceanográfica del Pacífico*. INOCAR, Ecuador, 19(1), 2014 1. *Acta Oceanográfica Instituto Oceanográfico de La Armada Del Ecuador*, 19(1), 1–89. [file:///C:/Users/User/Downloads/Diatomeas y silicoflagelados del fitoplancton del Golfo de Guayaquil.pdf](file:///C:/Users/User/Downloads/Diatomeas%20y%20silicoflagelados%20del%20fitoplancton%20del%20Golfo%20de%20Guayaquil.pdf)
- Kiang, N., Janet, S., Govindjee, Robert, E., Blankenship, & Victoria, M. 2006. *Spectral Signatures of Photosynthesis*. *Astrobiology*, 1–69. <https://europepmc.org/article/med/17407409> Review of earth organism *Astrobiology*
- Kruskal, W. & . A. W. 1987. This Week ' s Citation Classic ® sE ~. *American Statistical*, 5, 583–621. <http://garfield.library.upenn.edu/classics1987/A1987K083100001.pdf>

- Kuenzer, C., Bluemel, A., Gebhardt, S., Quoc, T. V., & Dech, S. 2011. *Remote Sensing of Mangrove Ecosystems: A Review*. *Remote Sensing*, 3(5), 878–928. <https://doi.org/10.3390/rs3050878>
- Lichtenthaler, H. K. B. T.-M. in E. 1987. *Chlorophylls and carotenoids: Pigments of photosynthetic biomembranes*. In *Plant Cell Membranes* (Vol. 148, pp. 350–382). Academic Press. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0076-6879\(87\)48036-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0076-6879(87)48036-1)
- Lloyds Register. 2010. *Revised MARPOL Annex VI*. Marpol, June, 1–25. [https://doi.org/10.1016/0308-597X\(89\)90060-2](https://doi.org/10.1016/0308-597X(89)90060-2)
- SUMARIO : Pub. L. No. Acuerdo Ministerial 158, 2 2010. <http://suia.ambiente.gob.ec/documents/10179/241417/17+RESERVA+DE+PRODUCCION+DE+FUANA+MANGLARES+EL+SALADO+2.pdf/d19badb6-bb4c-43b1-86ad-e01038bab639>
- Ministerio del Ambiente de Ecuador. 2011. *Área Nacional de Recreación Isla Santay y Gallo Plan de Manejo*, 292. [http://simce.ambiente.gob.ec/sites/default/files/documentos/anny/Producto_3, PLAN DE MANEJO \(corregido abr 2011\).pdf](http://simce.ambiente.gob.ec/sites/default/files/documentos/anny/Producto_3_PLAN_DE_MANEJO_(corregido_abr_2011).pdf)
- Oswin, D. & Kathiresan, K. (n.d.). Oswin y Kathirisan, 1994 pdf. *Indina Journal of Marine Sciences*, 23, 64–66.
- Pardos, J. a. 2006. *La contaminación atmosférica y los ecosistemas forestales*. 55–70.
- Peng, Y.-L., Wang, Y., Fei, J., Sun, C.-C., & Cheng, H. 2015. *Eco-physiological differences between three mangrove seedlings (Kandelia obovata, Aegiceras corniculatum, and Avicennia marina) exposed to chilling stress*. *Ecotoxicology*. <https://doi.org/10.1007/s10646-015-1488-7>

- Pernía Beatriz, Mero Mariuxi, Xavier Cornejo, J. Z. 2019. *Impactos de la contaminación sobre los manglares del Ecuador*. In Libro Manglares del Ecuador (Issue November).
- Quevedo, O., Cerón, J., Cerón, R., Calderón, M., Jaramillo, B., Inzhivotkina, Y., & Revelo, W. 2018. *Referential seasonality of critical loads of sulfur on Rhizophora harrisonii in the port of Guayaquil*. WSEAS Transactions on Environment and Development, 15, 24–34.
- Quevedo Pinos, O., Terán Verzola, W., & Calderón Vega, F. (2022). *Diferencias eco-fisiológicas entre Avicennia germinans y Rhizophora harrisonii Leechm, afectadas por la presión antrópica, Guayaquil–Ecuador*. *Ciencia Y Tecnología*, 15(1), 7–18. <https://doi.org/10.18779/cyt.v15i1.538>
- Reese, R. D. 2010. *Restauración Ecológica de los manglares en la costa del Ecuador*.
- Schaeffer-novelli, Y., Cintrón-Molero, G., Adaime, R. R., & De, T. M. 1990. *Variability of Mangrove Ecosystems along the Brazilian Coast* *Variability of Mangrove Ecosystems Along the Brazilian Coast*. 13(2), 204–218.

En este libro se identifican, mediante datos de los años 2018 y 2019, los efectos ambientales causados por emanaciones de óxidos de azufre que afectan la atmósfera en zonas de la costa ecuatoriana, específicamente en el Puerto de Guayaquil y sus alrededores, en áreas de manglares del Estero Salado, y en barrios aledaños a la refinera de Esmeraldas.

De particular interés resulta el estudio de las emisiones de azufre de la actividad naviera del Ecuador, debido al alto contenido de este contaminante en el combustible que esta consume. No menos importantes son los aportes de las refineras, las actividades vehiculares e industriales, donde la quema de combustibles fósiles, de forma general, es responsable de grandes incrementos de las concentraciones de óxidos de azufre, que al combinarse con partículas húmedas del aire producen ácido sulfúrico y generan lo que se conoce como lluvia ácida. Los manglares se presentan como ejemplos de los ecosistemas afectados, a pesar de ser áreas naturales protegidas legalmente.